



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

Núcleo de Pós-Graduação em Física

JÔNATHAS RAFAEL DE JESUS

Determinação de tamanhos de nanopartículas de
 Fe_xO_y utilizando técnicas de caracterização
estrutural e magnética

São Cristóvão

2015

JÔNATHAS RAFAEL DE JESUS

Determinação de tamanhos de nanopartículas de
 Fe_xO_y utilizando técnicas de caracterização
estrutural e magnética

Dissertação de mestrado apresentada ao Núcleo de
Pós-Graduação em Física da Universidade Federal
de Sergipe como requisito parcial para obtenção do
título de Mestre em Física

Área de Concentração: Física da Matéria
Condensada

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Teles de Meneses

São Cristóvão

2015

Dedico esse trabalho:

A minha mãe Maria,

A minha namorada Aline

A minha tia Lourdes e meu padrinho Ademir

E aos meus avós Sr. Verissimo e Sr^a. São Pedro.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me conceder mais uma graça em minha vida. Obrigado Senhor por me dar aquilo que não mereço. Em tudo o Senhor é bondoso e misericordioso em minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cristiano, pelos conselhos e puxões de orelha quando necessários. Aprendi muito com seus ensinamentos, tanto na vida pessoal quanto na acadêmica.

Aos membros da banca pela disponibilidade e contribuição ao meu trabalho.

A minha mãe, Maria, que sempre me ajudou com palavras serenas e cuidadosas nos momentos mais difíceis de minha vida. Não deixou de usar seu amor como ponto de apoio para me ajudar a subir mais um degrau em minha vida. Obrigado MÃE!

A minha namorada Aline, por ser uma pessoa tão especial e fundamental nessa minha conquista. Obrigado por suas palavras de carinho e quero que saiba que eu a amo muito! Suas palavras e companhia confortam o meu coração.

Aos meus avós maternos que sempre estiveram presente em minha vida e que sempre me ampararam em tudo.

A minha tia e meu padrinho, Lourdes e Ademir, por sempre acreditarem em mim e também por sempre estarem ao meu lado.

A minha madrinha, Giselda, por também fazer parte dessa minha caminhada. Saiba que sua contribuição foi muito valiosa a minha formação.

Aos demais familiares, Luana, Juninho, Juliana, Mikaelle, Léia pelas palavras de incentivo e também por suas respectivas contribuições, diretas ou indiretas.

Aos pais de minha namorada, Ademir e Maria José, que sempre me incentivaram e apoiaram nessa difícil jornada.

A minha cunhada, Caroline, e seu esposo, Josivaldo, que sempre acreditaram que eu seria capaz de conseguir meus objetivos.

Aos meus irmãos em Cristo que fazem parte de IPB Itabaiana, por sempre me apoiarem. Em especial Mariza, Robert, Alysson, Gleicy, Pablo, Dany, Adeilson, Nayara, Ana Alice, Derivaldo.

Aos Pastores Aristides, José Jorge e Josivaldo, que sempre me ensinaram muito na minha caminhada Cristã.

Ao Prof. Dr. José Gerivaldo pelas contribuições no desenvolvimento desse trabalho.

Aos membros e ex-membros do GPMAT: Samuel, Ricardo, Mayara, Pablo Pedra, Pablo Eduardo, Thiago, Ivani, Helena, Leonardo, Marluce, Fernanda, Cristiane, Ana Carla, Jorge, Wellisson, Camilo e todos os demais. Em especial gostaria de agradecer ao Rodrigo pelas imagens de microscopia e medidas de DRX, a Karoline pelas medidas magnéticas, a Edielma pelo auxílio em alguns ajustes e também a Erilaine pelo auxílio nas medidas de TGA.

Aos meus amigos da pós-graduação, Ylla, Fabinara, Fernando, Yvens, Anderson e Renan, que dividiram momentos de desespero e alegria. Afinal, “a gente sofre mas se diverte”.

A UFS pelo apoio no desenvolvimento desse trabalho.

Ao CNPEM pelo acesso aos microscópios do LNNano e consequentemente pela contribuição a esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Victor Hugo por permitir o uso do equipamento de TGA.

A CAPES pelo apoio financeiro.

“Todas as coisas cooperam para o bem daqueles que amam a Deus.” Romanos 8:28

RESUMO

Neste trabalho foram estudados os efeitos causados pela inclusão de sacarose nas propriedades estruturais e magnéticas de óxidos de ferro, preparados por co-precipitação e síntese hidrotérmica. Resultados de difração de raios X (DRX) unidos ao refinamento Rietveld indicam a formação dos compostos de hematita (α -Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄) com tamanhos médios entre 3 e 10 nm. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras de Fe₃O₄ confirmam que os tamanhos partículas estão em bom acordo com os estimados por DRX, e mostram que as partículas tendem a morfologia esférica. Medidas de magnetização em função do campo magnético (M vs H) e temperatura (M vs T) mostram que as partículas apresentam um comportamento superparamagnético em temperatura ambiente. Em particular, as medidas de M vs H em baixa temperatura (5K) nas nanopartículas de α -Fe₂O₃ exibem estrangulamentos em suas curvas causados por possíveis efeitos de superfície. Além disso, os ajustes usando alguns modelos teóricos realizados nas curvas de M vs H para o Fe₃O₄ mostram algumas discrepâncias em relação aos tamanhos obtidos por DRX e MET, sugerindo formações de *clusters* magnéticos devido a presença de fortes interações dipolares que também são evidenciadas pelo aumento da temperatura de bloqueio. O controle dos tamanhos e distribuição de tamanhos nas amostras de α -Fe₂O₃ e Fe₃O₄ mostrou-se mais eficiente com o uso da síntese hidrotérmica. Ademais, todos os resultados demonstram uma forte dependência dos tamanhos e distribuição de tamanhos com a quantidade de sacarose presente no sistema.

ABSTRACT

In this work we have studied the effects caused by the insertion of the sucrose on the structural and magnetic properties of iron oxides prepared by co-precipitation and hydrothermal synthesis. Results of X-ray diffraction (XRD) allied to Rietveld refinement indicate the formation of hematite (α -Fe₂O₃) and magnetite (Fe₃O₄) compounds with average particle size about 3 to 10 nm. Transmission electron microscopy (TEM) images of Fe₃O₄ samples present spherical-like shape with particles sizes in good agreement with those estimated by XRD. The magnetization measured as function of magnetic field (M vs H) and temperature (M vs T) has shown that the particles present superparamagnetic behavior at room temperature. In particular, M vs H curves at low temperature (5K) for α -Fe₂O₃ nanoparticles exhibit a narrowing caused by possible surface effects. Furthermore, the fittings performed by using theoretical models for M vs H curves of Fe₃O₄ samples are discrepant with respect to the sizes obtained by other techniques, which suggests the formation of magnetic clusters due to the presence of strong dipolar interactions that are also evidenced by the increasing blocking temperature. The control of the size distributions of the samples of α -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ were more efficient when the hydrothermal synthesis was used. Moreover, all results demonstrate a strong dependence of the particles size distribution with the presence at sucrose.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Algumas propriedades magnéticas presentes nos óxidos de ferro e seus respectivos alinhamentos dos momentos magnéticos. O T_C representa a temperatura de Curie e o T_N a temperatura de Néel [22,26].	4
Figura 2.2: Representação da estrutura (a) cristalina e (b) magnética da hematita [30,31].	6
Figura 2.3: Interação entre os momentos magnéticos mostrando a origem do ferromagnetismo fraco [32].	7
Figura 2.4: Estrutura cristalina e magnética da magnetita com suas respectivas interações DE (<i>Double Exchange</i>) e SE (<i>Superexchange</i>). Os íons de oxigênio podem ser vistos cercado os íons de ferro nos sítios tetraédricos e octaédricos (esferas a vermelhas e azul) [37].	8
Figura 2.5: Visualização das distorções provocadas pela transição de Verwey. A linha pontilhada representa a estrutura monoclinica (abaixo de 120 K), enquanto a linha sólida representa a estrutura cúbica (acima de 120 K) [38].	9
Figura 2.6: Medida de magnetização em função de um campo magnético externo aplicado (a) e uma medida de susceptibilidade em função da temperatura (b), ambas para um material....	11
Figura 2.7: Momentos magnéticos aleatórios de um material paramagnético [47].	11
Figura 2.8: Dependência do inverso em função da temperatura, para um paramagnético ideal e um paramagnético com interação entre seus momentos magnéticos [49].	12
Figura 2.9: Redução da energia magnetoestática proporcionada pela divisão em domínios magnéticos [47].	13
Figura 2.10: Representação da rotação dos momentos magnéticos dentro de uma parede de domínio [47].	14
Figura 2.11: Ilustração da histerese magnética e o comportamento dos domínios magnéticos durante o processo de magnetização [50].	15
Figura 2.12: Íons magnéticos em suas respectivas subredes (A e B). Fazendo-se uma soma vetorial o resultado final será nulo [26].	16
Figura 2.13: Comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura. Abaixo de T_N é possível observar um comportamento antiferromagnético, enquanto que acima o material passa a ser paramagnético [26].	17
Figura 2.14: Dependência do inverso da susceptibilidade magnética antes e após a temperatura de Curie [48].	17

Figura 2.15: Momentos magnéticos alinhados antiparalelamente em um material ferrimagnético [47].	18
Figura 2.16: Ausência das paredes de domínios com momentos magnéticos atômicos alinhados (a esquerda) e o monodomínio, resultado da soma vetorial de todos os momentos magnéticos atômicos (a direita) [52].	19
Figura 2.17: Ilustração da energia livre da partícula em função do ângulo entre o eixo de fácil magnetização e o momento total da partícula com um único domínio magnético [16].	20
Figura 2.18: Comportamento usual de nanopartículas superparamagnéticas numa medida de magnetização em função do campo magnético aplicado. Pode-se observar a inexistência de magnetização remanente e campo coercivo [52].	22
Figura 2.19: Medida magnética ZFC-FC de uma amostra de Co-Ni-B dispersas em um polímero, mostrando as temperaturas de bloqueio e irreversibilidade [51].	23
Figura 2.20: Posição da média, moda e mediana em curvas simétrica (a) e assimétrica ((b) e (c)) [54].	24
Figura 3.1: Recipiente de teflon (a esquerda), autoclave (no centro) e a tampa para vedação (a direita). Esses dois últimos são feitos em aço inoxidável.	27
Figura 3.2: Imagem simplificada do interior de um tubo de raios X, onde o processo de geração de fótons de raios X é baseado na colisão de elétrons com alta energia cinética num alvo metálico [80].	29
Figura 3.3: Ilustração da difração de raios X do ponto vista de Laue, juntamente com o padrão [82,83].	29
Figura 3.4: Fenômeno de difração de raios X do ponto de vista de Bragg.	30
Figura 3.5: Ilustração simplificada de um equipamento de Análise Termogravimétrica [88].	33
Figura 3.6: Imagem simplificada da estrutura interna de um VSM [90,91].	35
Figura 4.1: Padrões de difração de raios X observado e calculado para as amostras de magnetita preparadas por co-precipitação e síntese hidrotérmica. As linhas sólidas vermelha e verde significam o padrão calculado pelo refinamento Rietveld e sua diferença com o padrão experimental, respectivamente. As barras verticais azuis mostram o padrão de DRX para a magnetita encontrado na literatura (ICSD 28664) [92].	40
Figura 4.2: Gráfico de Williamsom-Hall para as nanopartículas de magnetita obtidas por síntese hidrotérmica e co-precipitação.	42
Figura 4.3: Imagens de MET para as amostras de magnetita.	43

Figura 4.4: Histograma das imagens obtidas por MET e seus respectivos ajustes usando a função log-normal para as amostras de magnetita obtidas por síntese hidrotérmica e co-precipitação.....	44
Figura 4.5: Medidas de TGA para todas amostras de magnetita.	45
Figura 4.6: Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em duas temperaturas (5K e 300K) para as quatro amostras de Fe_3O_4	47
Figura 4.7: Ajustes das curvas de magnetização em função do campo aplicado realizadas em 300K obtidos usando a equação de Langevin e considerando que os tamanhos seguem uma distribuição log-normal.....	49
Figura 4.8: Medidas de magnetização no modo ZFC-FC com um campo magnético aplicado de 100 Oe.....	50
Figura 4.9: Distribuição das temperaturas de bloqueio para as amostras de magnetita preparadas por co-precipitação e síntese hidrotérmica.....	51
Figura 4.10: Distribuição de diâmetros obtidos a partir das curvas ZFC-FC.	52
Figura 4.11: Padrões de difração de raios X observado e calculado para as amostras de hematita preparadas via co-precipitação e síntese hidrotérmica. As barras verticais mostram o padrão de DRX para a hematita encontrado na literatura (ICSD 82904) [92]	53
Figura 4.12: Medidas de DRX das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ feitas por co-precipitação e calcinadas a 400°C durante 3 horas [23].....	54
Figura 4.13: Imagens de MEV das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sem sacarose (a), com 0,01 mol/l (b) e 0,02 mol/l (c) calcinadas em 400°C durante 3 horas [23].	55
Figura 4.14: Medidas de TGA para as amostras de hematita.....	56
Figura 4.15: Medidas de magnetização em função do campo aplicado para as amostras de hematita obtidas em duas temperaturas diferentes (5K e 300K).	58
Figura 4.16: Ajustes das curvas de magnetização em função do campo aplicado realizadas em 300K obtidos usando a equação de Langevin e considerando que os tamanhos seguem uma distribuição log-normal.....	59
Figura 4.17: Medidas de magnetização no modo ZFC-FC com um campo magnético aplicado de 100 Oe.....	60
Figura 4.18: Medida de Magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC da amostra $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com um campo aplicado de 100Oe. Essa amostra foi obtida via co-precipitação sem adição de sacarose e calcinada a 400°C durante 3 horas [23].	61
Figura 4.19: Distribuição das temperaturas de bloqueio para as amostras de hematita.	62

Figura 4.20: Distribuição de diâmetros obtidos a partir das curvas ZFC-FC para as amostras de hematita obtidas via co-precipitação e síntese hidrotérmica.	63
Figura A.1: Medidas de DRX feitas em um equipamento que não possui um monocromador.	77
Figura B.1: Curva ZFC-FC para amostra SH02_M dispersa em diferentes concentrações de parafina.	79
Figura C.1: Representação do aparato experimental usado na síntese coloidal: (1) balão de reação, (2) agitador magnético, (3) rolhas para vedação, (4) seringa para adição dos reagentes, (5) termômetro, (6) manta aquecedora, (7) condensador, (8) fluxo de água para resfriamento do condensador, (9) entrada de argônio [4].	80
Figura C.2: Padrão de DRX para amostra de magnetita obtida via síntese coloidal.	81
Figura C.3: Curvas de caracterização magnética para do tipo $M_{vs}H$ (a) e ZFC-FC (b) para as amostras Fe_3O_4 obtidas por síntese coloidal.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades físicas e estruturais da hematita e magnetita [22].	5
Tabela 4.1: Nomenclatura usada nos resultados para identificação das amostras. As duas primeiras letras representam o método de síntese utilizado, a numeração indica a concentração de sacarose enquanto a última letra designa o tipo de óxido de ferro (magnetita ou hematita).	39
Tabela 4.2: Valores dos parâmetros de rede (na simetria cúbica $a = b = c$), densidade e tamanho médio para as amostras de magnetita obtidas por síntese hidrotérmica e co-precipitação.	41
Tabela 4.3: Valores das perdas de massa para todas as amostras de magnetita.	45
Tabela 4.4: Estimativa dos tamanhos, desvio padrão e magnetização de saturação usando as curvas de magnetização em função do campo, para as amostras de magnetita.	49
Tabela 4.5: Estimativa da constante de anisotropia e valores medianos da temperatura de bloqueio obtidos a partir dos ajustes da Figura 4.9.	52
Tabela 4.6: Valores das perdas de massa para todas as amostras de hematita.	57
Tabela 4.7: Estimativa dos tamanhos, desvio padrão e magnetização de saturação usando as curvas de magnetização em função do campo, para todas amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.	59
Tabela 4.8: Estimativa dos valores de temperatura de bloqueio mediana e constante de anisotropia obtidas a partir dos ajustes da Figura 4.19.	62

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1. Justificativa e relevância da pesquisa	1
1.2. Objetivos	2
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Óxidos de Ferro	4
2.1.1. Hematita.....	5
2.1.2. Magnetita.....	7
2.2. Propriedades Magnéticas.....	9
2.2.1. Diamagnetismo.....	10
2.2.2. Paramagnetismo.....	11
2.2.3. Ferromagnetismo	12
2.2.4. Antiferromagnetismo.....	16
2.2.5. Ferrimagnetismo	17
2.2.6. Superparamagnetismo	18
CAPÍTULO 3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS	25
3.1. Preparação das amostras.....	25
3.1.1. Co-precipitação.....	25
3.1.2. Síntese Hidrotérmica	26
3.2. Difração de Raios X	27
3.2.1. Fundamentos de Difração de Raios X	28
3.2.2. Refinamento Rietveld.....	31
3.3. Análises Termogravimétricas (TGA)	33
3.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	34
3.5. Caracterização Magnética	34

3.5.1. VSM.....	35
3.5.2. SQUID	36
3.6. Ajustes de curvas magnéticas (M vs H).....	36
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1. Amostras de Fe_3O_4	39
4.2. Amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	53
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	64
REFERÊNCIAS	66
APÊNDICE A.....	76
APÊNDICE B.....	79
APÊNDICE C	80

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DA PESQUISA

O estudo e desenvolvimento de materiais nanoestruturados (também chamados partículas finas) tem sido alvo de muita atenção por vários pesquisadores devido as suas interessantes propriedades físicas e também por suas possibilidades de aplicações em diversas áreas [1–5]. Em particular, as nanopartículas magnéticas apresentam propriedades interessantes para aplicações em dispositivos de gravações magnéticas [6,7] e também na medicina [8]. Nesta última, por exemplo, o avanço das pesquisas tem mostrado que nanopartículas magnéticas podem ser controladas e direcionadas dentro do corpo humano com a aplicação de um campo magnético externo, proporcionando uma maior eficiência na entrega de fármacos [9–11]. Além disso, essas nanoestruturas têm sido bastante estudadas para melhoria de agentes de contrastes nas imagens por ressonância magnética [8,11,12]. Por outro lado, voltando à atenção para o estudo de suas propriedades físicas, o grande interesse se deve a mudança significativa das propriedades estruturais e magnéticas quando comparadas as mesmas propriedades na forma massiva [13–15]. É conhecido que a redução do tamanho promove um maior gasto energético para a formação de paredes de domínios, assim essas partículas passam a apresentar único domínio magnético. Desta forma, as nanopartículas magnéticas que apresentam essa propriedade são chamadas superparamagnéticas [16].

Um exemplo de nanopartícula magnética que apresenta tais propriedades e com possibilidades de aplicação é o óxido de ferro, que pode ser encontrado em diversas formas na natureza, a exemplo, a hematita (α -Fe₂O₃), maghemita (γ - Fe₂O₃) e a magnetita (Fe₃O₄) [14]. Vários trabalhos têm mostrado a viabilidade de produção dessas nanoestruturas para tais estudos [8,9,14,16–18], principalmente no que tange as aplicações onde o seu uso é facilitado por sua biocompatibilidade com o organismo humano [8,10]. Sendo assim, para um estudo sistemático e coerente desses materiais destinando-os a aplicação, faz-se necessário um bom controle de alguns parâmetros, tais como: tamanho, distribuição de tamanhos, morfologia e interação inter partículas. Na tentativa de controlar essas propriedades, métodos de preparação

têm sido aprimorados ao longo dos anos [19–22]. Recentemente, Lima e colaboradores [23] mostraram que a inserção de sacarose e glicerina no processo de síntese de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ via co-precipitação tem auxiliado no controle desses parâmetros.

No presente trabalho foram sintetizadas nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 , usando os métodos de co-precipitação e síntese hidrotérmica. As amostras foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios X (DRX) aliada ao refinamento Rietveld, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise termogravimétrica (TGA). A caracterização magnética foi feita utilizando medidas de magnetização em função do campo aplicado (M vs H) e magnetização em função da temperatura nos modos *Zero Field Cooling* (ZFC) e *Field Cooling* (FC). As análises para extração do diâmetro magnético, magnetização de saturação e desvio padrão foram feitas com o modelo usado por Chantrell e colaboradores [24], empregando a função de Langevin e considerando uma distribuição log-normal dos tamanhos das nanopartículas [25].

Para facilitar o entendimento do leitor, o trabalho foi dividido em cinco capítulos. O capítulo um traz um enfoque sucinto da importância das nanopartículas de óxido de ferro para aplicações tecnológicas, além de trazer as finalidades do trabalho. No capítulo dois é feita uma revisão da literatura das propriedades estruturais e magnéticas do óxido de ferro. Em sequência, no capítulo 3, é realizada uma abordagem teórica dos procedimentos experimentais. No quarto capítulo são relatados e discutidos todos os resultados obtidos. Finalmente, no último capítulo, é apresentada a conclusão juntamente com algumas perspectivas para continuação e melhoria desse trabalho.

1.2. OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho foi obter e estudar as propriedades magnéticas e estruturais dos óxidos de ferro $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 obtidas por dois métodos de síntese. De forma específica os objetivos foram subdivididos em:

- Produzir de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 usando os métodos de síntese hidrotérmica, co-precipitação, sistematizando o com o uso da sacarose em ambos os métodos.

- Extrair informações estruturais e magnéticas usando diferentes técnicas e relacionar possíveis mudanças estruturais com as propriedades magnéticas;
- Estimar o tamanho e distribuição de tamanhos usando difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e medidas magnéticas e correlacioná-las
- Aplicar modelos teóricos de magnetização para extrair informações a respeito da anisotropia efetiva, tamanho e distribuição de tamanhos dos sistemas propostos.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ÓXIDOS DE FERRO

O óxido de ferro, a depender da sua estrutura cristalina, é um material facilmente encontrado na natureza, assim como sintetizado em laboratório [14,19–23]. Ao fazer a distribuição eletrônica do átomo de ferro verifica-se que existem quatro elétrons desemparelhados no orbital $3d$ originando um momento magnético muito intenso. Nesse sentido, a obtenção de materiais cristalinos formados por esses átomos abre possibilidades para diferentes estados magnéticos: paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo [22]. Outro fator importante relacionado aos óxidos de ferro é que quando submetidos a uma variação de temperatura, esses materiais podem proporcionar transições de fases estruturais e magnéticas, a exemplo da temperatura de Curie (T_C) [26], temperatura de Néel (T_N) [26], transição de Verwey [27] e transição de Morin [28]. A Figura 2.1 mostra algumas propriedades e transições mais comuns desses materiais.

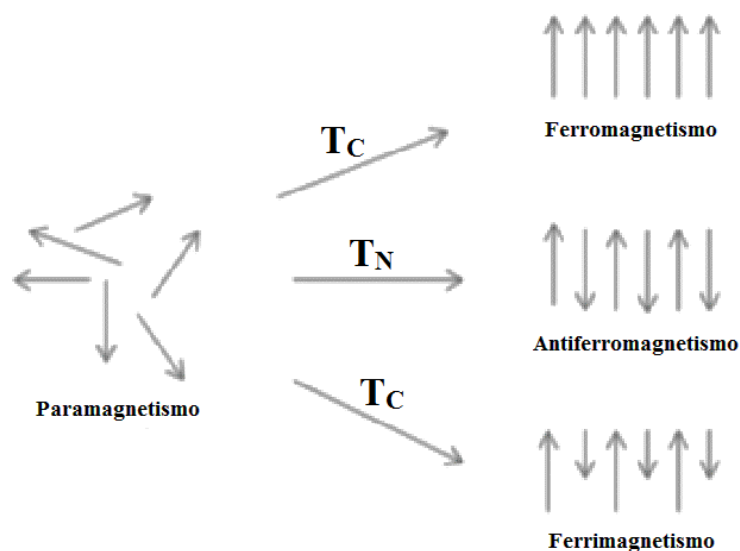


Figura 2.1: Algumas propriedades magnéticas presentes nos óxidos de ferro e seus respectivos alinhamentos dos momentos magnéticos. O T_C representa a temperatura de Curie e o T_N a temperatura de Néel [22,26].

É conhecido que a hematita e a magnetita (materiais magnéticos e biocompatíveis), são alguns dos tipos de óxido de ferro bastante usados para desenvolvimento de dispositivos voltados a tecnologia, principalmente, devido a suas propriedades magnéticas [8,10,14,16–18]. A Tabela 2.1 mostra um comparativo das propriedades físicas e estruturais desses dois materiais.

Tabela 2.1: Propriedades físicas e estruturais da hematita e magnetita [22].

	Hematita	Magnetita
Fórmula molecular	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4
Densidade (g/cm³)	5,26	5,18
Ponto de fusão (°C)	1350	1583 – 1597
Tipo de Magnetismo	Ferromagnético fraco ou antiferromagnético	Ferromagnético
Temperatura de Curie (K)	956	850
Magnetização de Saturação em 300K (A·m²/Kg)	0,3	92 – 100
Sistema Cristalográfico	Romboedro, hexagonal	Cúbico
Tipo de estrutura	Corundum	Espinélio inversa
Grupo espacial	R-3c (hexagonal)	Fd3m
Parâmetros de rede (nm)	$a = 0,5034, c = 1,375$ (hexagonal) $a = 0,5427, \alpha = 55,3^\circ$ (romboedro)	$a = 0,8396$

2.1.1. Hematita

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um composto extremamente estável em temperatura ambiente e facilmente encontrado em rochas e solos [22]. Possui simetria romboédrica onde os íons Fe^{3+} ficam localizados nos vértices de hexágonos sobrepostos [22,29,30]. Sob essas condições, os momentos magnéticos localizados no mesmo plano basal possuem mesma direção e sentido, resultando numa interação de troca positiva, isso ocorre devido a negatividade da anisotropia magnetocristalina em temperatura ambiente. No entanto, quando comparamos dois planos

basais adjacentes observa-se uma interação de troca negativa e momentos magnéticos com mesma direção, porém com sentidos diferentes, caracterizando um material antiferromagnético [30]. A Figura 2.2 mostra a organização dos átomos em sua célula unitária, e também seus respectivos momentos magnéticos opostos.

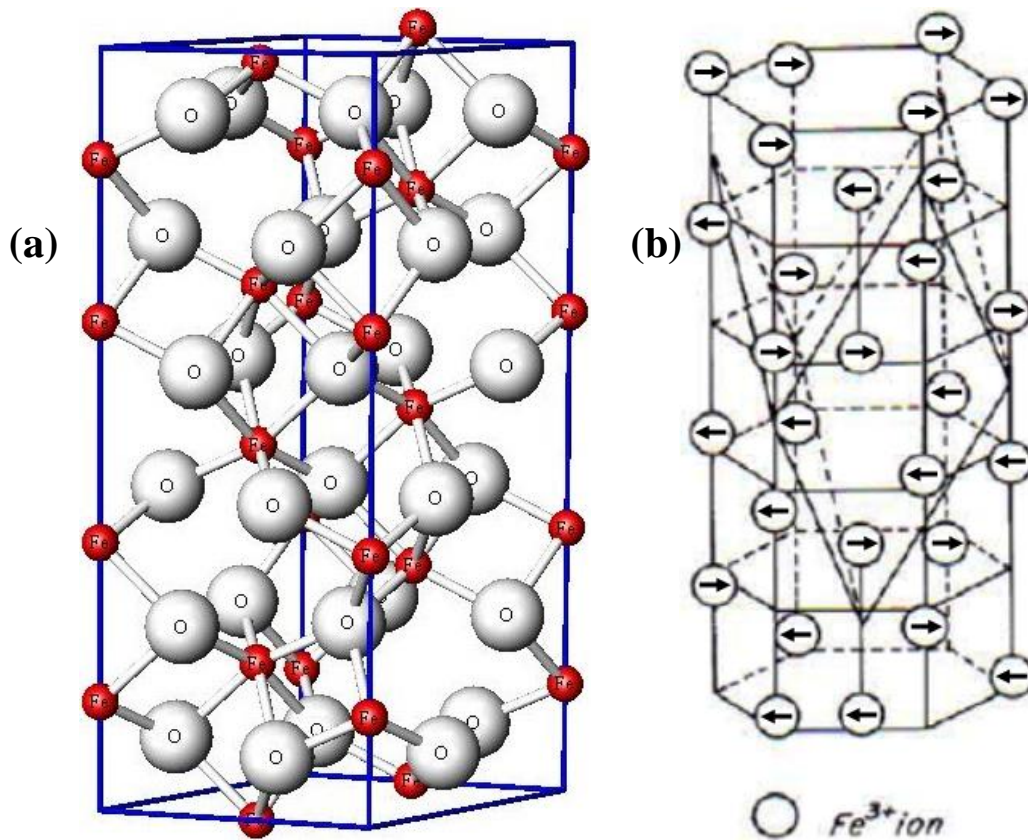


Figura 2.2: Representação da estrutura (a) cristalina e (b) magnética da hematita [30,31].

Estudos das propriedades magnéticas da hematita mostraram que apesar das características antiferromagnéticas desse material, observa-se que sua magnetização em temperatura ambiente não é nula. Isso se deve a uma leve inclinação (observar a Figura 2.3) nos momentos magnéticos resultando em uma pequena magnetização espontânea e perpendicular ao plano basal [22]. Esse tipo de comportamento magnético é conhecido como ferromagnetismo fraco [22].

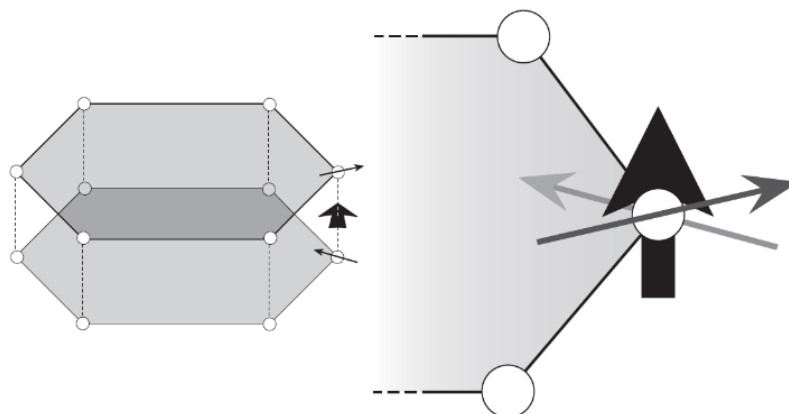


Figura 2.3: Interação entre os momentos magnéticos mostrando a origem do ferromagnetismo fraco [32].

Em 1950 Morin [28] mostrou que o antiferromagnetismo e o ferromagnetismo fraco presentes na hematita estão diretamente ligados à temperatura [33]. Abaixo de um determinado grau de agitação térmica, o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ possui um comportamento antiferromagnético e seus spins estão alinhados ao longo da direção [111]. Ao aumentar a temperatura até cerca de 260 K a anisotropia total muda de sinal. Essa mudança ocasiona giros instantâneos dos momentos magnéticos (de $\theta = 0^\circ$ a $\theta = 90^\circ$) e aprisiona-os no plano (111) proporcionando o surgimento do ferromagnetismo fraco [33]. Essa mudança abrupta das propriedades magnéticas é chamada de transição de Morin e só pode ser observada em materiais na forma massiva (*bulk*) [23]. A temperatura que ocorre tal fenômeno é bastante sensível à presença de impurezas, tamanhos das partículas, mudanças na estrutura e/ou vacâncias de oxigênio [22,33].

O efeito ferromagnetismo isotrópico também pode ser encontrado nesses materiais e independe da transição de Morin. Esse fenômeno é causado por defeitos presentes em sua estrutura cristalina e só pode ser observado em materiais com baixa magnetização, tornando-se expressivo para a produção de uma componente ferromagnética [34].

2.1.2. Magnetita

A história do magnetismo iniciou com a descoberta de uma pedra chamada de magnetita, nomeada assim por ser de origem das terras dos magnésios [26]. Em relação às suas propriedades estruturais, sua célula unitária possui cátions (Fe^{2+} e Fe^{3+}) e ânions (O^{2-}) dispostos

em uma estrutura espinélio inversa com rede cúbica de face-centrada (*fcc*). Essa estrutura acomoda dois tipos de sub redes (A e B). A sub rede **A** é formada por oito sítios em coordenação tetraédrica ocupados por íons de Fe^{3+} com quatro ânions em volta. A sub rede **B** é formada por dezesseis sítios em coordenação octaédrica ocupados pelos íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} com seis ânions em seu entorno [14,35,36]. A Figura 2.4 mostra a organização desses íons em sua estrutura.

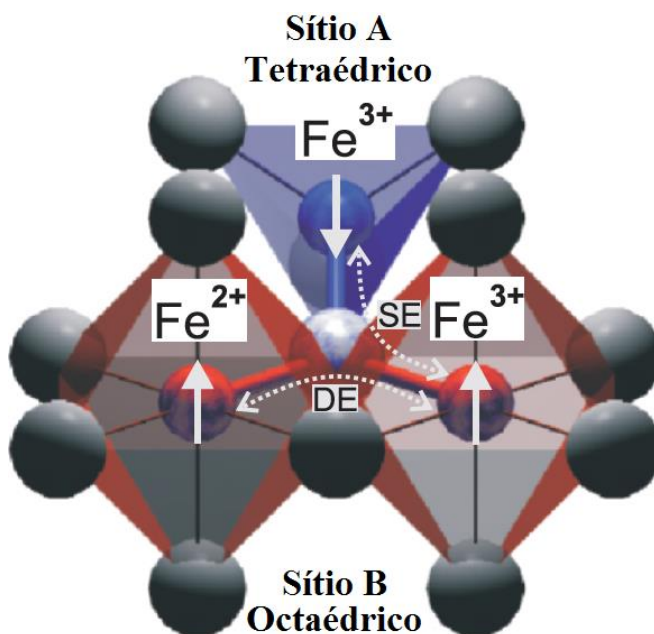


Figura 2.4: Estrutura cristalina e magnética da magnetita com suas respectivas interações DE (*Double Exchange*) e SE (*Superexchange*). Os íons de oxigênio podem ser vistos cercado os íons de ferro nos sítios tetraédricos e octaédricos (esferas a vermelhas e azul) [37].

A distribuição eletrônica dos íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} acomodam quatro e cinco elétrons desemparelhados, respectivamente. Esse tipo de distribuição inserida na estrutura espinélio inversa acomoda momentos de spins antiparalelos entre os sítios tetraédricos e octaédricos. Os momentos magnéticos dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} dos sítios octaédricos vizinhos são ferromagneticamente acoplados por uma interação de *double exchange*. Por outro lado, os momentos magnéticos devido aos íons Fe^{3+} nos sítios octaédricos e tetraédricos são acoplados antiferromagneticamente via interação *superexchange* e se cancelam. Assim, resta apenas o momento do íon Fe^{2+} do sítio octaédrico resultando em um comportamento ferrimagnético [22,36,37].

Em 1929, ao realizar medidas de capacidade calorífica em magnetitas, Millar verificou a existência de uma transição em baixas temperaturas [38] e em 1939 Verwey [27] mostrou que

ao atingir 120 K, durante o resfriamento, a resistividade elétrica da magnetita é aumentada bruscamente [39–41]. Isso ocorre por conta de um leve deslocamento das sub redes acarretando numa mudança da estrutura cúbica para monoclinica como mostra a Figura 2.5. Esse fenômeno ficou conhecido como transição de Verwey e foi observado em diversos trabalhos [42–45]. Mais tarde Goya e colaboradores fizeram um estudo em partículas de magnetita de diversos tamanhos e observaram que essa transição ocorria em partículas com tamanho médio de até 50 nm. Entretanto partículas finas não apresentavam o mesmo comportamento [46].

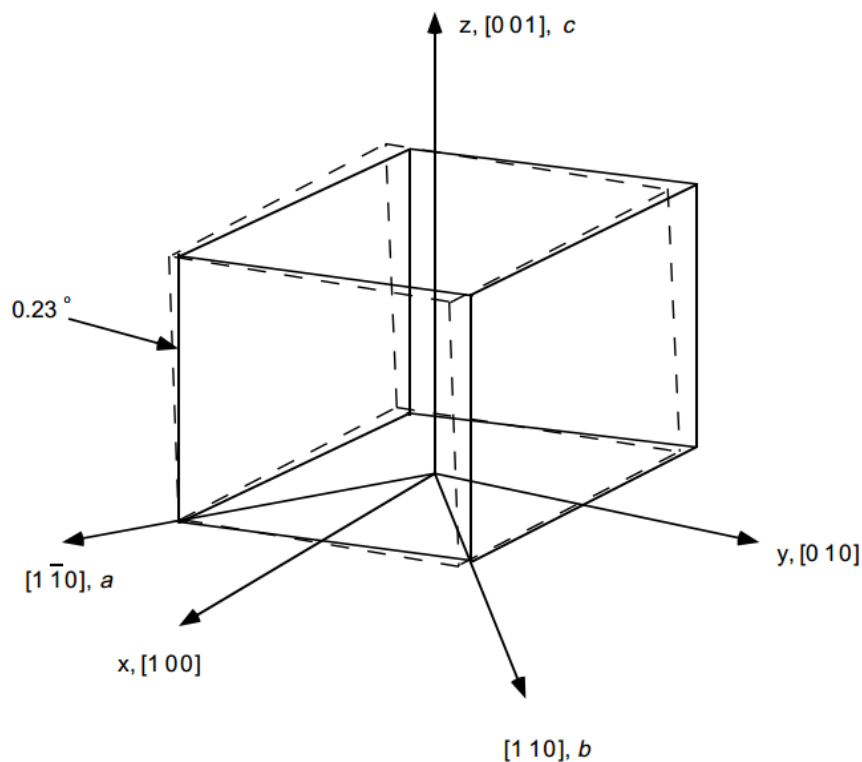


Figura 2.5: Visualização das distorções provocadas pela transição de Verwey. A linha pontilhada representa a estrutura monoclinica (abaixo de 120 K), enquanto a linha sólida representa a estrutura cúbica (acima de 120 K) [38].

2.2. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Outra característica importante nos óxidos de ferro é a propriedade magnética que esses materiais apresentam. A inserção de íons Fe e seus arranjos na estrutura cristalina pode ocasionar diferentes tipos de ordenamento magnético.

Ao submeter um determinado material a aplicação de um campo magnético externo (H), a resposta é dada por meio de uma magnetização (M) que depende do volume da amostra e também da sua susceptibilidade (χ) [26]. A equação 2.1 mostra a relação entre essas grandezas.

$$\chi = \frac{dM}{dH} \quad (2.1)$$

A susceptibilidade magnética é uma importante propriedade intrínseca nos materiais magnéticos. Ela descreve o comportamento dos momentos magnéticos durante a aplicação de um campo magnético externo (H) e é usada para caracterização desses materiais. Em alguns casos pode ser influenciada pela agitação térmica que tende a desalinhar os *spins* na direção do campo magnético [26,47]. Devido a correlação entre a temperatura e o comportamento magnético nos materiais magnéticos, faz-se necessário um estudo da relação entre essas duas variáveis. Sendo assim, as propriedades magnéticas nos materiais podem ser divididas de acordo com o comportamento da susceptibilidade magnética a essas variáveis. Essas propriedades serão descritas com mais detalhes a seguir.

2.2.1. Diamagnetismo

O diamagnetismo pode ser atribuído a uma desaceleração no movimento dos elétrons de um orbital [47]. A aplicação de um campo magnético na órbita dos elétrons acarreta numa diminuição da corrente dessa órbita, que por sua vez produz um momento magnético oposto ao campo aplicado. Essa interação, entre o campo magnético e os elétrons, resulta numa diminuição da magnetização e por isso dizemos que esses materiais possuem uma susceptibilidade negativa como mostrado na Figura 2.6a. Diferentemente de outras propriedades magnéticas, como pode ser visto Figura 2.6b, a susceptibilidade de um diamagnético não sofre influência da temperatura [26].

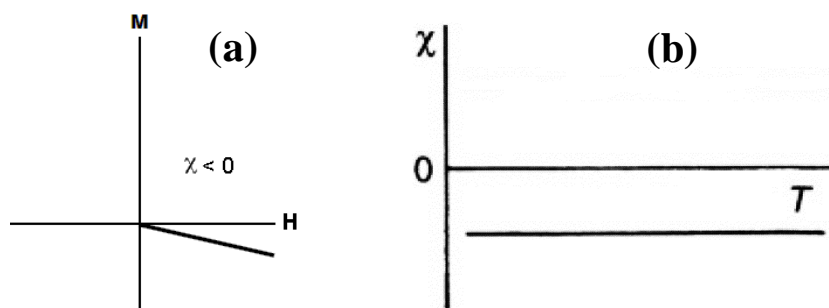


Figura 2.6: Medida de magnetização em função de um campo magnético externo aplicado (a) e uma medida de susceptibilidade em função da temperatura (b), ambas para um material diamagnético [32,48].

2.2.2. Paramagnetismo

Já os materiais paramagnéticos, representados na Figura 2.7, possuem uma susceptibilidade pequena e positiva com seus momentos magnéticos alinhados aleatoriamente e na falta de interação com um campo magnético externo proporciona uma magnetização nula [26].

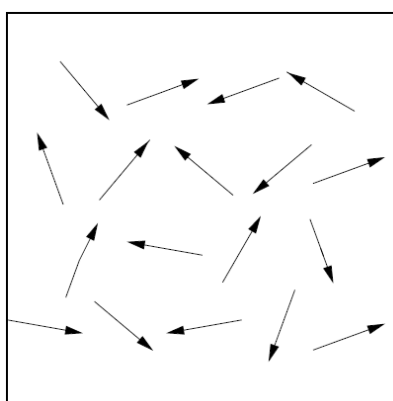


Figura 2.7: Momentos magnéticos aleatórios de um material paramagnético [47].

Durante estudos sistemáticos em várias substâncias, Pierre Curie percebeu que a susceptibilidade magnética em materiais paramagnéticos varia inversamente proporcional a temperatura, e chegou a conhecida lei de Curie (equação 2.2) [26].

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.2)$$

onde C é a constante de Curie e T a temperatura.

Posteriormente, descobriu-se que a lei de Curie era um caso particular da lei de Curie-Weiss (equação 2.3). Essa última leva em consideração as interações entre os momentos atômicos entre si, incluindo o termo θ que possui dimensão de temperatura [26,47,49]. O comportamento do inverso da susceptibilidade para os dois casos podem ser visualizados na Figura 2.8.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.3)$$

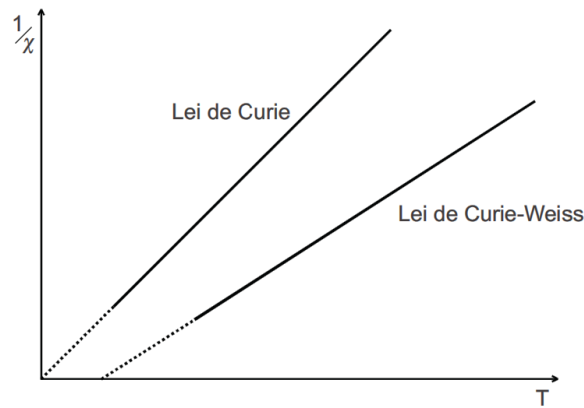


Figura 2.8: Dependência do inverso em função da temperatura, para um paramagnético ideal e um paramagnético com interação entre seus momentos magnéticos [49].

2.2.3. Ferromagnetismo

A teoria do campo molecular foi usada por Weiss em 1906 para explicar o comportamento de materiais que apresentam comportamento ferromagnético [50]. Ao atingir a temperatura de Curie o material passa a ter um comportamento paramagnético, com sua susceptibilidade seguindo a Lei de Curie-Weiss [26]. Ele observou que a temperatura de Curie e a constante do campo molecular (θ) possuem valores positivos e aproximadamente iguais

levando a suposição de que esse material é capaz de magnetizar-se mesmo com a ausência de um campo magnético externo aplicado, provocando a chamada magnetização espontânea [26].

Para explicar a ausência de magnetização presente em materiais ferromagnéticos, Weiss sugeriu que esses materiais são divididos em regiões conhecidas como domínios magnéticos. Cada domínio possui seus momentos magnéticos alinhados entre si. No entanto, quando observa-se o conjunto como um todo, cada domínio está orientado em direções e sentidos diferentes. Essa organização entre eles causa uma magnetização nula [26].

A Figura 2.9-a mostra um material ferromagnético com um único domínio magnético se comportando como um ímã. Observa-se que o campo magnético gerado por ele se opõe à direção de sua própria magnetização, atuando como um campo desmagnetizante (H_d). Esse tipo de configuração acomoda uma alta energia magnetoestática que por sua vez é desfavorável ao material. Uma forma possível de reduzir esse campo, e consequentemente a energia, é fazer com que o material seja dividido em domínios magnéticos como mostra a Figura 2.9b e c.

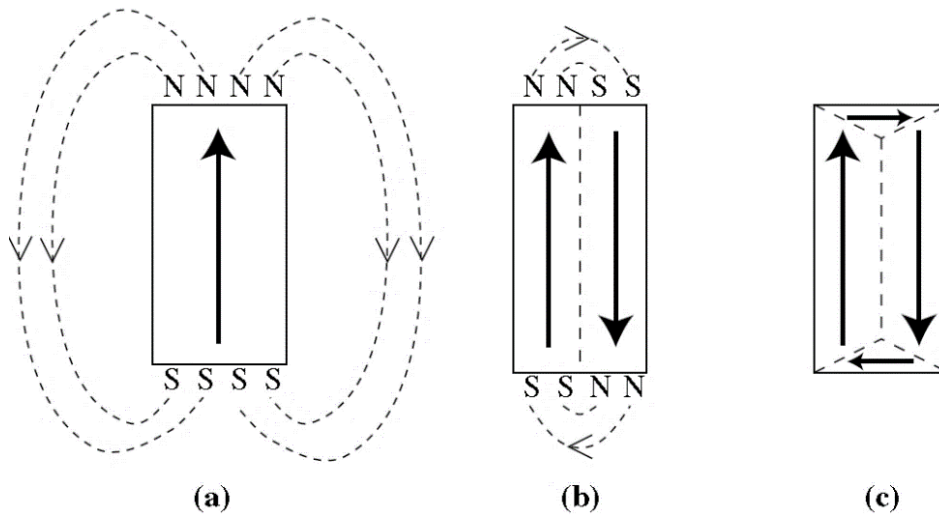


Figura 2.9: Redução da energia magnetoestática proporcionada pela divisão em domínios magnéticos [47].

Apesar da divisão, nos limites entre os domínios, os momentos magnéticos não se alinham paralelamente. Isso ocorre porque a energia de troca (σ_{troca}) entre os momentos é menor quando os spins adjacentes são paralelos, logo, uma mudança brusca entre momentos próximos proporciona uma alta energia. Embora essa configuração seja ideal para a energia de troca, isso leva a muitos desses spins ficarem fora da direção do eixo fácil de magnetização,

aumentando a energia de anisotropia ($\sigma_{anisotropia}$), que também seria desfavorável ao sistema (ver Figura 2.10). Sendo assim teríamos uma competição entre as duas energias: enquanto a energia de troca faz com que a largura da parede aumente, a energia de anisotropia tende a diminuí-la [26].

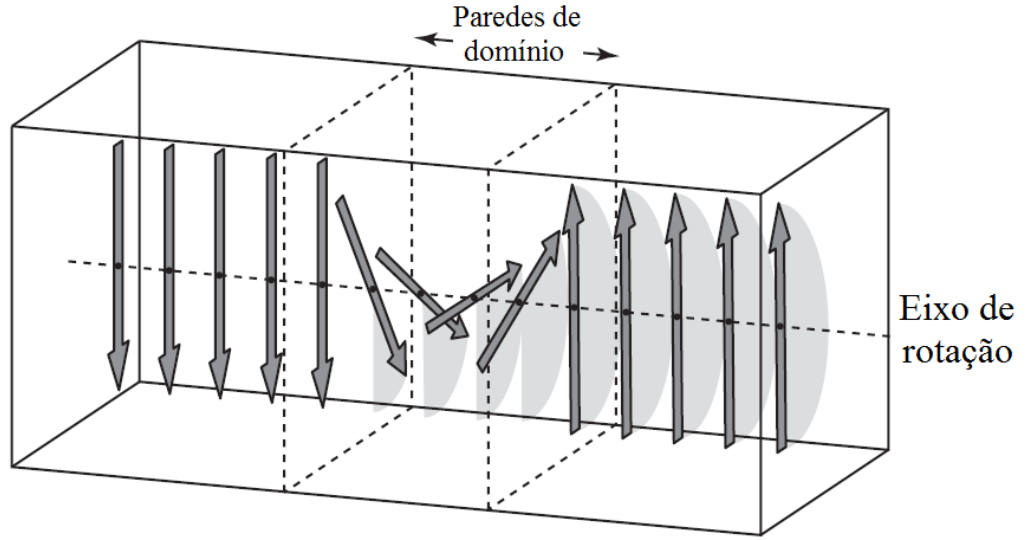


Figura 2.10: Representação da rotação dos momentos magnéticos dentro de uma parede de domínio [47].

A energia de troca e a energia de anisotropia podem ser observadas nas Equações 2.4 e 2.5, respectivamente.

$$\sigma_{troca} = A \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 \quad (2.4)$$

$$\sigma_{anisotropia} = g(\phi) = K \sin^2 \phi \quad (2.5)$$

onde $A = (nJS^2/a)$ é a constante de troca. a representa os parâmetros de rede, n é o número de átomos por célula unitária, J é a integral de troca, S é o momento angular de *spin*, K é a constante de anisotropia e ϕ é o ângulo entre o momento magnético e o eixo de fácil magnetização. Logo, a energia da parede (σ_{parede}) é dada pela soma das duas energias integradas ao longo da largura da parede (equação 2.6).

$$\sigma_{parede} = \sigma_{troca} + \sigma_{anisotropia} = \int_{-\infty}^{\infty} \left[A \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 + g(\phi) \right] dx \quad (2.6)$$

Essa divisão em estrutura de domínios causa um comportamento peculiar nas curvas de magnetização em função do campo magnético como mostra a Figura 2.11. Com a aplicação de um campo magnético e seu aumento gradativo, o domínio mais próximo de sua direção cresce enquanto os demais diminuem. Inicialmente esse processo é feito por movimento das paredes e é reversível. A partir de um determinado ponto o processo se torna irreversível pois o aumento da magnetização é feito pela rotação dos momentos até que todos eles estejam alinhados na mesma direção e sentido atingindo a magnetização de saturação (M_s).

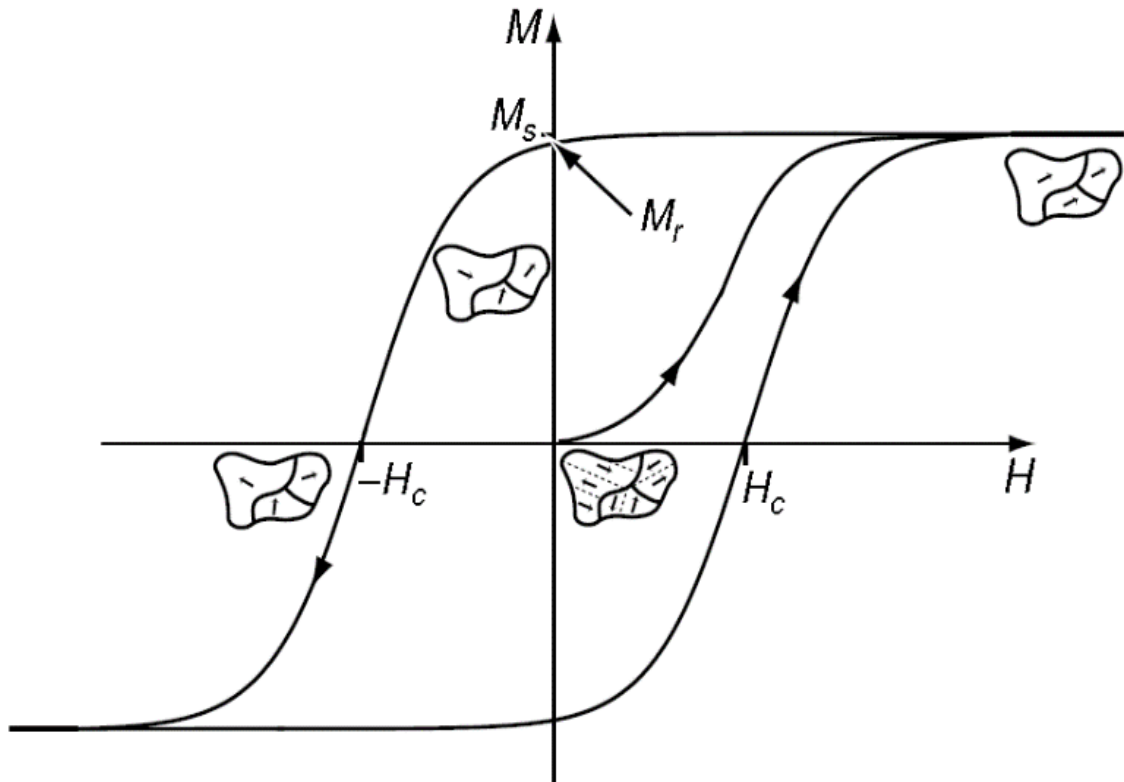


Figura 2.11: Ilustração da histerese magnética e o comportamento dos domínios magnéticos durante o processo de magnetização [50].

Retirando o campo magnético após a saturação, os domínios magnéticos ainda vão possuir uma magnetização remanente (M_r), sendo necessário a aplicação de um campo no

sentido contrário para a total anulação dessa magnetização. Esse campo é conhecido como campo coercivo (H_C).

2.2.4. Antiferromagnetismo

Em princípio, os materiais que apresentam comportamento antiferromagnético podem ser considerados como uma anomalia de paramagnéticos. Todavia, por possuírem uma estrutura magnética diferenciada devem ser classificados de forma diferente [26].

Um material com comportamento antiferromagnético pode conter duas ou mais subredes com íons magnéticos interagentes e alinhados antiparalelamente como é exibido na Figura 2.12. Isso implica numa magnetização total nula, mesmo com a presença de magnetização espontânea individual de seus íons magnéticos [47,50]. A organização dos momentos magnéticos em duas subredes e as orientações de seus respectivos momentos magnéticos podem ser visualizados na figura abaixo:

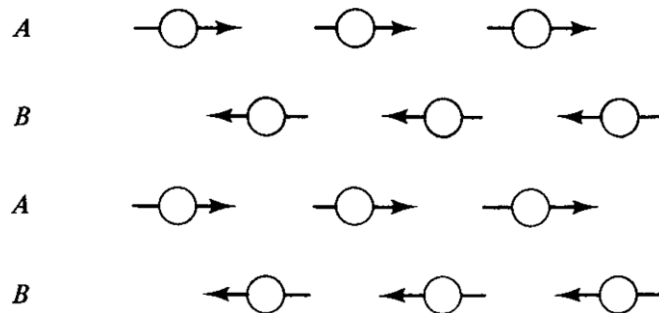


Figura 2.12: Íons magnéticos em suas respectivas subredes (A e B). Fazendo-se uma soma vetorial o resultado final será nulo [26].

A susceptibilidade (χ) desses materiais varia de acordo com o grau de agitação térmica como mostra a Figura 2.13. Acima de uma dada temperatura, conhecida como temperatura de Néel, passam por uma transição magnética comportando-se como paramagnéticos [26]. A Lei de Curie-Weiss (Equação 2.3) pode ser aplicada para descrever o comportamento magnético acima da temperatura de Néel [26,47].

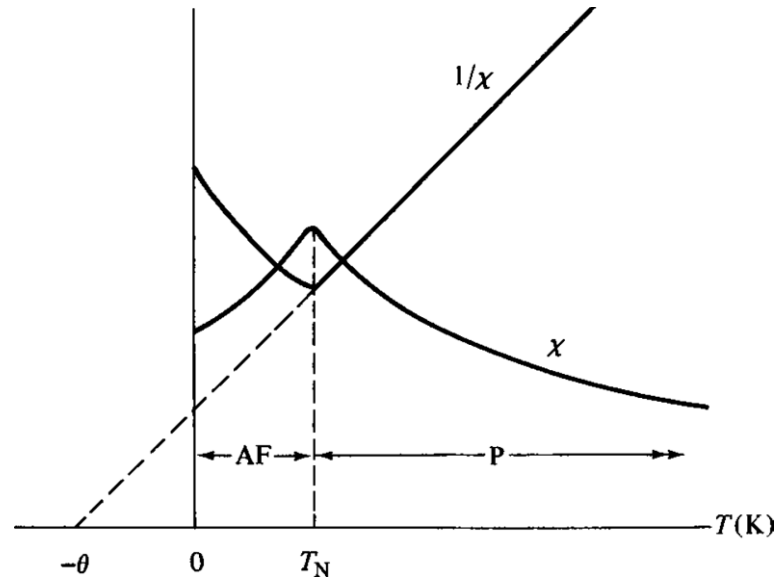


Figura 2.13: Comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura. Abaixo de T_N é possível observar um comportamento antiferromagnético, enquanto que acima o material passa a ser paramagnético [26].

2.2.5. Ferrimagnetismo

Abaixo da temperatura de Curie os materiais ferrimagnéticos se comportam semelhantemente aos ferromagnéticos, possuindo magnetização espontânea, ciclo de histerese magnética e magnetização de saturação, enquanto que acima dessa temperatura tornam-se paramagnéticos [26,47]. O comportamento da susceptibilidade desses materiais é mostrado na Figura 2.14

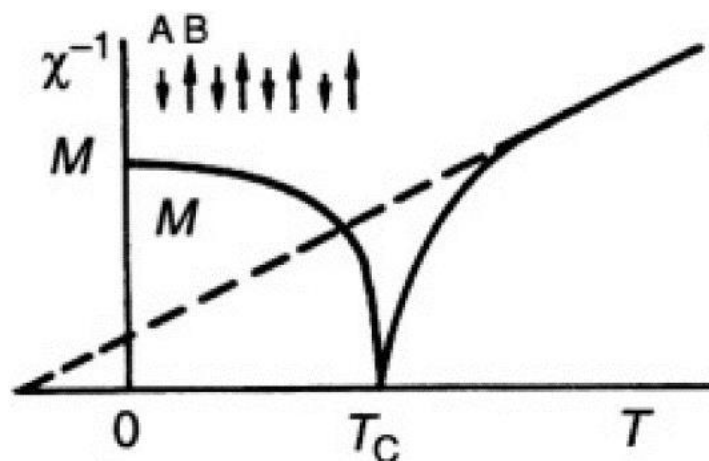


Figura 2.14: Dependência do inverso da susceptibilidade magnética antes e após a temperatura de Curie [48].

Apesar das semelhanças, as curvas de magnetização apresentam diferenças notáveis [47]. Seu comportamento peculiar é proveniente dos momentos magnéticos em suas subredes que, semelhante aos compostos antiferromagnéticos, possuem momentos magnéticos se alinhando antiparalelamente. Entretanto, seus momentos magnéticos possuem diferentes magnitudes proporcionando uma magnetização total diferente de zero [26,47,48]. A Figura 2.15 ilustra a organização dos momentos magnéticos e suas respectivas magnitudes.

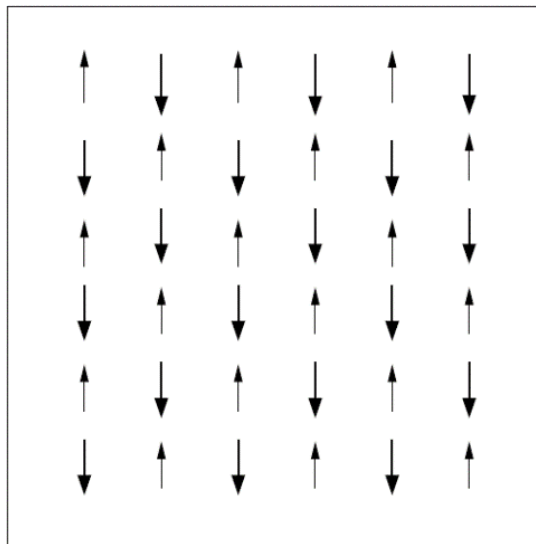


Figura 2.15: Momentos magnéticos alinhados antiparalelamente em um material ferrimagnético [47].

2.2.6. Superparamagnetismo

A redução do volume de uma determinada partícula proporciona uma diminuição de sua energia magnetoestática. Embora essa energia também seja minimizada com a formação de paredes de domínio, abaixo de um certo tamanho crítico, a energia necessária para formá-las torna-se maior que a energia livre do sistema. Nesse sentido, a ausência de paredes faz com que todos os momentos magnéticos atômicos da partícula possuam um acoplamento ferromagnético e girem de forma coerente, gerando um único domínio magnético ou monodomínio como ilustra a Figura 2.16. O estudo de tais partículas é feito no âmbito da teoria do superparamagnetismo [26,51].

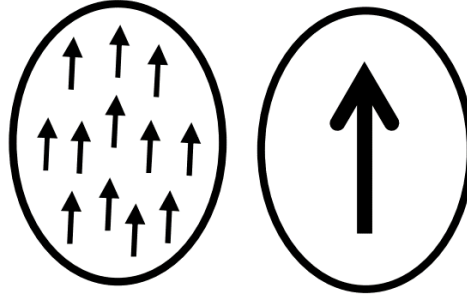


Figura 2.16: Ausência das paredes de domínios com momentos magnéticos atômicos alinhados (a esquerda) e o monodomínio, resultado da soma vetorial de todos os momentos magnéticos atômicos (a direita) [52].

O momento magnético total (μ) pode ser obtido pela soma de todos os momentos magnéticos atômicos que formam a partícula (equação 2.7) [51].

$$\mu = \mu_{at}N \quad (2.7)$$

onde μ_{at} é o momento magnético de cada átomo e N é o número de átomos magnéticos que formam a partícula.

Em partículas finas a energia interna possui uma relação intrínseca com o eixo de fácil magnetização causada pela anisotropia magnetocristalina. Uma forma de simplificar a explicação dessa teoria é considerar que em partículas com um único domínio magnético essa anisotropia é efetiva uniaxial, e nesse caso a energia livre pode ser obtida pela equação abaixo:

$$E = K_{eff}V \sin^2 \theta \quad (2.8)$$

onde K_{eff} é a constante de anisotropia uniaxial efetiva, V o volume da partícula e θ o ângulo entre o eixo de fácil magnetização e momento magnético da partícula. Nessas condições a energia será mínima para dois valores de ângulo ($\theta = 0$ e $\theta = 180^\circ$) fazendo surgir uma barreira de energia ΔE , dependente da constante de anisotropia e do volume da partícula, entre as duas direções de fácil magnetização [16,52]. Néel propôs que existe um tamanho mínimo na qual a energia térmica $k_B T$, sendo k_B a constante de Boltzman e T a temperatura, seja maior que a barreira de energia e seus momentos magnéticos atômicos flutuem entre os dois mínimos de energia mesmo na ausência de um campo aplicado [16]. Uma ilustração desse comportamento, é mostrado na Figura 2.17.

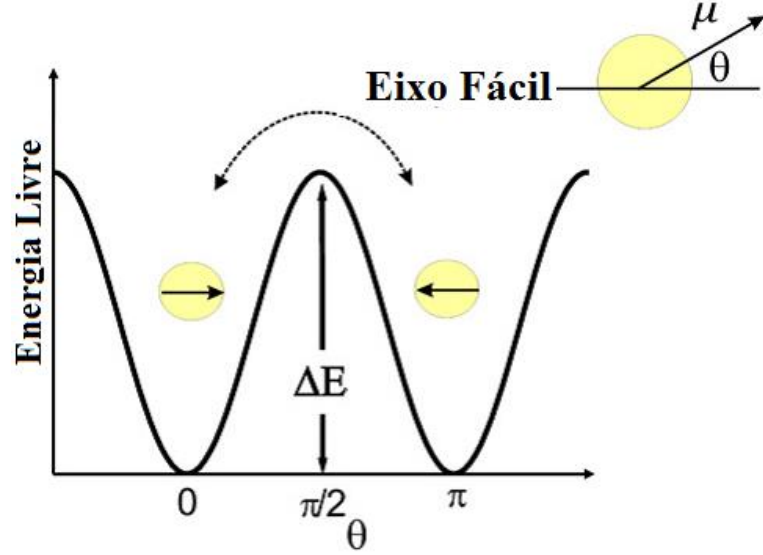


Figura 2.17: Ilustração da energia livre da partícula em função do ângulo entre o eixo de fácil magnetização e o momento total da partícula com um único domínio magnético [16].

Deve-se observar na Figura 2.17 que a flutuação entre os dois mínimos de energia ocorre em um determinado intervalo de tempo. Esse tempo é conhecido como tempo de relaxação característico (τ) e pode ser obtido pela expressão a seguir:

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{KV}{k_B T}\right)} \quad (2.9)$$

onde τ_0 é uma constante estimada por Néel com valor aproximado da ordem de 10^{-10} [16,53].

Uma observação mais cuidadosa da Equação 2.9 infere que a diminuição da temperatura da partícula provoca um aumento no tempo de relaxação característico. Nesse sentido, o valor de medição do tempo característico (τ_m) do equipamento usado para a caracterização magnética torna-se um importante parâmetro para determinação das propriedades magnéticas desses materiais. No caso em que $\tau \gg \tau_m$ o momento magnético da partícula é visto como quase estático e apontando numa determinada direção semelhante a sistemas que possuem ordenamento magnético. Pode-se afirmar que essa partícula está no estado bloqueado. Por outro lado, se $\tau \ll \tau_m$ a magnetização observada é nula pois permite que o sistema chegue ao equilíbrio termodinâmico e nesse caso diz-se que a partícula está no estado desbloqueado ou superparamagnético [26,51,52]. A temperatura que delimita esses dois estados é chamada de temperatura de bloqueio (T_B).

A temperatura de bloqueio pode ser obtida usando a Equação 2.9 conhecendo-se, antecipadamente, o volume e a constante de anisotropia da partícula. De modo geral, fazemos $\tau = \tau_m = 100\text{s}$ para uma partícula com um dado volume.

$$T_B \cong \frac{KV}{25k_B} \quad (2.10)$$

Em um caso real de um conjunto de partículas finas, a energia de barreira pode ser influenciada por diversos tipos de interações. Em um caso mais específico, a interação dipolo-dipolo (Equação 2.11) proveniente da redução da distância entre duas partículas com momentos magnéticos, pode ser facilmente observada em amostras que possuem um alto grau de aglomeração [16]. Além disso, nesses conjuntos é comum a obtenção de uma distribuição de volumes das partículas resultando também numa distribuição de temperaturas de bloqueio [52].

$$E = (\mu_0/4\pi r^3)[\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - (3/r^2)(\vec{m}_1 \cdot \vec{r})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r})] \quad (2.11)$$

Vamos agora considerar um conjunto de nanopartículas não interagentes, no estado desbloqueado, com momentos magnéticos μ e anisotropia desprezível ($K_{eff}V \ll k_B T$), sob a ação de um campo magnético externo aplicado na direção de seu eixo fácil de magnetização. Nesse caso a magnetização do sistema seguirá a lei de Langevin [51]:

$$\frac{M}{M_S} = \coth\left(\frac{\mu H}{K_B T}\right) - \left(\frac{K_B T}{\mu H}\right) = L\left(\frac{\mu H}{K_B T}\right) \quad (2.12)$$

onde M_S é a magnetização de saturação e L é a função de Langevin. Para sistemas ideais espera-se que a curva experimental coincida com a teórica. Entretanto em sistemas reais, distribuições de tamanho, anisotropia de superfície e efeitos de interações entre as partículas, são alguns dos fatores que podem alterar a resposta magnética esperada [51].

A caracterização magnética em nanopartículas que apresentam o comportamento superparamagnético é usualmente feito por duas diferentes formas de medição: magnetização em função do campo magnético e magnetização em função da temperatura, essa última no modo *Zero Field Cooling – Field Cooling* (ZFC-FC).

Diferentemente de materiais ferromagnéticos, o comportamento de nanopartículas no estado desbloqueado em uma medida de M vs H é distinguido pela ausência de histerese magnética. Nesse caso, observa-se que tanto a magnetização remanente quanto o campo coercivo são nulos (Figura 2.18).

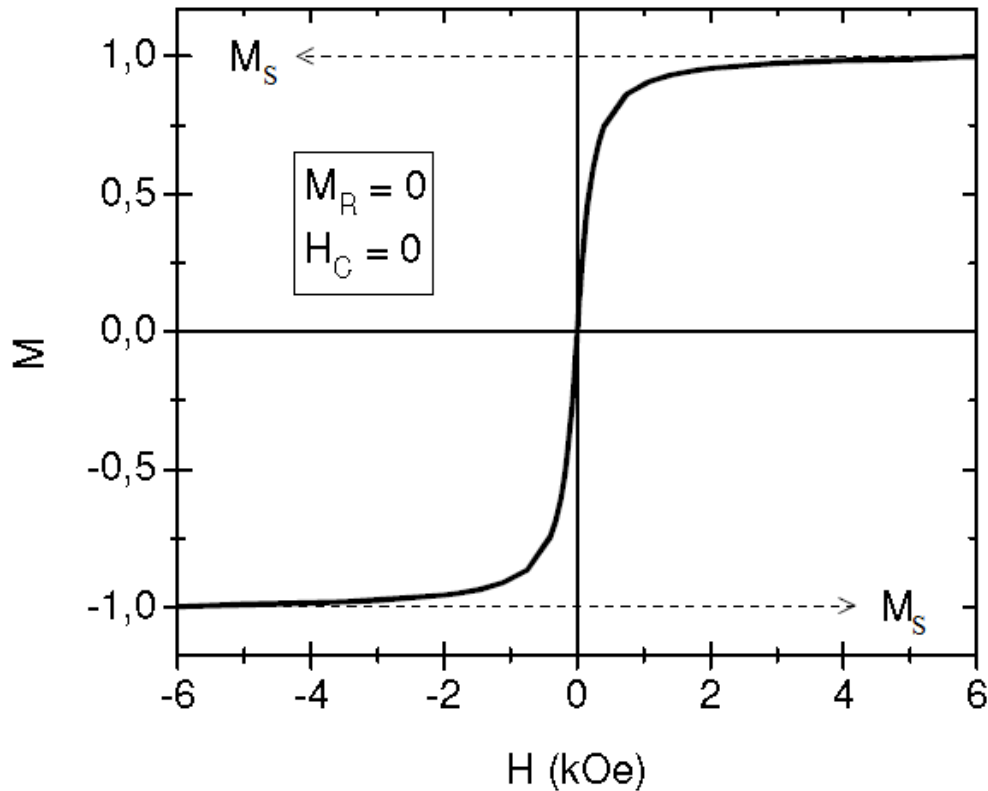


Figura 2.18: Comportamento usual de nanopartículas superparamagnéticas numa medida de magnetização em função do campo magnético aplicado. Pode-se observar a inexistência de magnetização remanente e campo coercivo [52].

A Figura 2.19 mostra uma medida de magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC e nela podemos observar duas temperaturas características: temperatura de irreversibilidade (T_{irr}) e temperatura de bloqueio (T_B). A primeira é marcada pela união entre as duas curvas e acima dela todas as partículas que compõem o sistema estão em regime superparamagnético [52]. Já a segunda pode ser obtida considerando o ponto máximo de uma distribuição de temperaturas de bloqueio, a qual pode ser extraída a partir da derivada da diferença entre as curvas ZFC-FC em relação à temperatura como mostra as linhas pontilhadas da Figura 2.19.

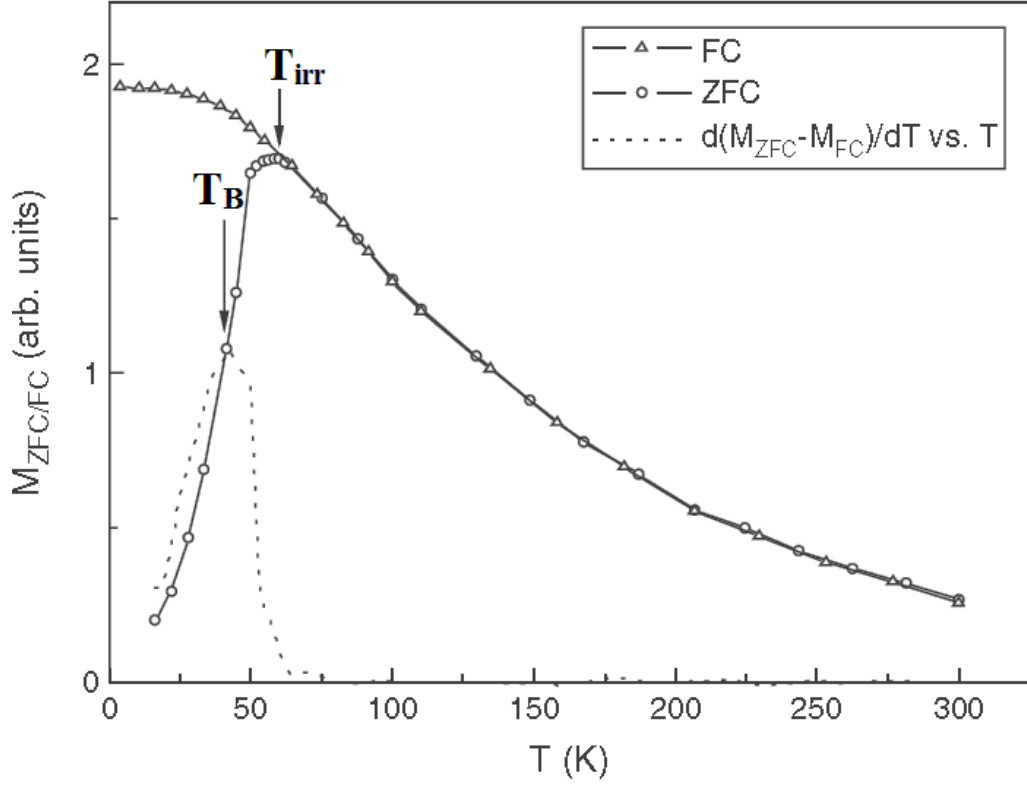


Figura 2.19: Medida magnética ZFC-FC de uma amostra de Co-Ni-B dispersas em um polímero, mostrando as temperaturas de bloqueio e irreversibilidade [51].

É importante ressaltar que a distribuição de temperaturas de bloqueio é obtida a partir de uma relação entre a magnetização da curva ZFC (M_{ZFC}) e a magnetização da curva FC (M_{FC}) considerando a magnetização de saturação constante em relação a temperatura [53]:

$$M_{ZFC}(T) = NM_S^2 \int_0^{V(T)} \frac{V^2 H}{3K_B T} f(V) dV \quad (2.13)$$

$$M_{FC}(T) = M_{ZFC}(T) + NM_S^2 \int_{V(T)}^{\infty} \frac{25VH}{3K} f(V) dV \quad (2.14)$$

Das equações 2.13 e 2.14 podemos obter a função distribuição das temperaturas de bloqueio:

$$\frac{d(M_{ZFC}(T) - M_{FC}(T))}{dT} \propto \frac{d}{dT} \int_{V(T)}^{\infty} V f(V) dV \propto T \cdot f(T_B) \quad (2.15)$$

onde $f(V)$ é uma função distribuição de volumes (que está diretamente relacionada com a temperatura de bloqueio) e em partículas finas geralmente segue uma função log-normal do tipo:

$$f_{lognormal}(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sigma\mu} \exp\left(-\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma^2}\right) \quad (2.16)$$

A partir dessa distribuição é possível obter o diâmetro das partículas que compõem o sistema. Entretanto é preciso observar que a função log-normal é assimétrica e, portanto, sua conversão de distribuição de temperaturas de bloqueio em distribuição de diâmetros ($f(D)$), em alguns casos específicos, não pode ser feita de forma linear. Existem três pontos peculiares nas curvas assimétricas: mediana, média e moda. Em curvas simétricas esses pontos são coincidentes, diferentemente de curvas assimétricas [54].

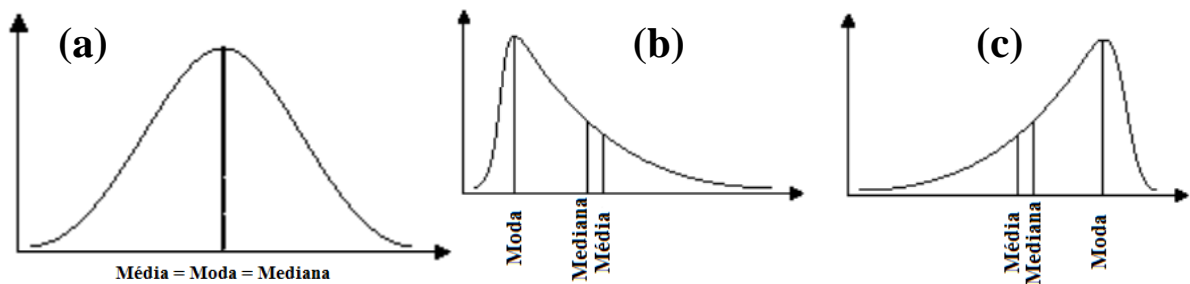


Figura 2.20: Posição da média, moda e mediana em curvas simétrica (a) e assimétrica ((b) e (c)) [54].

A moda representa o valor da curva que ocorreu com maior frequência, a mediana simboliza o valor central que divide o número de pontos da curva pela metade, enquanto a média é o valor que representa o “centro de gravidade” da curva [51,54].

A conversão de $f(V)$ para $f(D)$ é usualmente feita para determinação da distribuição de tamanhos, no entanto apenas a conversão do valor mediano pode ser feita de forma independente [55].

CAPÍTULO 3

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O controle das propriedades estruturais e magnéticas dos materiais nanomagnéticos têm sido alvo de grande interesse por parte de pesquisadores tanto do ponto visto da ciência básica quanto em suas aplicações [23,56–60]. No entanto, para o estudo dessas propriedades e suas possíveis aplicações faz necessário que o método de preparação das amostras tenha um baixo custo de produção, um bom controle no tamanho, distribuição de tamanhos e morfologia das amostras, além da alta reprodutibilidade. Assim, diversos métodos como sol-gel [14,22], decomposição térmica [21,52,61,62], co-precipitação [63–66] e síntese hidrotérmica [14,22] têm sido empregados para a preparação dessas nanopartículas. Dentre esses métodos, a co-precipitação [63–66] e síntese hidrotérmica [67–73] têm sido bastante utilizados para a produção de óxidos de ferro (α -Fe₂O₃ e Fe₃O₄) principalmente devido ao baixo custo, alta reprodutibilidade e bom controle no tamanho das nanopartículas.

As amostras desse trabalho foram preparadas no Laboratório de Preparação de Materiais e Magnetismo, na Universidade Federal de Sergipe-Campus Prof. Alberto Carvalho, usando os métodos de síntese hidrotérmica e co-precipitação. A seguir será abordada, de forma sucinta, informações sobre as técnicas de preparação de amostras usadas no trabalho.

3.1.1. Co-precipitação

O uso do método de co-precipitação tem se mostrado bastante eficiente no controle do tamanho e forma das nanopartículas obtidas. A otimização dos resultados pode ser alcançado variando alguns parâmetros durante o processo, tais como: ponto de hidrólise (pH), sal usado (a exemplo, nitratos, cloretos, sulfatos), temperatura da reação, velocidade de agitação entre

outros [14,21,22]. Entretanto, o método de co-precipitação tem se mostrado ineficiente no controle da distribuição de tamanhos [21]. Por outro lado, Lima e colaboradores [23] mostraram que a inclusão de precursores orgânicos durante o processo de obtenção de nanopartículas tem sido uma forma eficaz de minimizar esse problema, mantendo o tamanho e a forma bem controlados.

As amostras preparadas por co-precipitação são obtidas a partir da precipitação de uma solução aquosa dos sais de partida juntamente com uma solução da base, ambas dissolvidas em água destilada em constante agitação. A base é adicionada gradativamente até que o pH da solução atinja o valor pré-estabelecido (próximo de pH=12). Após esse processo, o precipitado é levado a centrífuga em alta rotação para eliminação de sais indesejáveis. Em seguida o precipitado é levado a estufa para secagem e a amostra final é obtida após a calcinação da amostra em temperaturas e tempos pré-determinados.

Nesse trabalho, os reagentes utilizados são de alta pureza e foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Para a produção das amostras de α -Fe₂O₃ foram preparadas duas soluções. A primeira contendo nitrato de ferro III nonahidratado (Fe(NO)₃·9H₂O) e sacarose (C₁₂H₂₂O₁₁) em quantidades estequiométricas dissolvidos em 20 ml de água destilada. A segunda foi preparada com a dissolução de hidróxido de sódio (NaOH) em água destilada numa concentração de 50 g/L (grama por litro). Essa última solução foi adicionada de forma gradual à primeira para o controle do pH até a obtenção do precipitado. Dando sequência ao processo, o precipitado é submetido a centrifugação por três vezes para a eliminação do nitrato de sódio (Na(NO)₃) e em seguida é levado a estufa durante 72 horas para secagem à temperatura de 40°C. A finalização do processo é feita levando a amostra ao forno a uma temperatura de 50°C durante 48 horas. Já para produzir a magnetita (Fe₃O₄) acrescenta-se o cloreto de ferro II a primeira solução e segue-se os mesmos passos para a produção do α -Fe₂O₃.

3.1.2. Síntese Hidrotérmica

Em comparação com outras técnicas, a síntese hidrotérmica possui um grande destaque por possuir mecanismos simples para obtenção de nanopartículas e também pelo seu baixo custo [21]. Esse método tem sido bastante empregado para obtenção de nanopartículas de óxido de ferro com tamanhos e formas bem controladas [72,74–77]. As reações ocorrem em meio

aquoso dentro de recipientes de teflon, que por sua vez ficam dentro de autoclaves onde a pressão pode chegar a valores em torno de 2000 psi [14].

As amostras produzidas por esse método foram feitas a partir de uma solução com sais de partida (nitrato de ferro III nonahidratado e sacarose para obtenção de α -Fe₂O₃ e cloreto de ferro II, nitrato de ferro III nonahidratado e sacarose para obter o Fe₃O₄) e uma solução com hidróxido de sódio, ambas diluídas em água destilada. A solução com NaOH é adicionada a outra até a obtenção do precipitado com o pH = 12. Em seguida, o precipitado inserido no reator é levado ao forno a uma temperatura de 45°C por 48 horas. Ao término, é iniciado o processo de lavagem levando a amostra para a centrífuga por três vezes. Para finalizar o processo a amostra é colocada para secagem numa estufa a temperatura de 40°C por 72 horas. A Figura 3.1 exibe o aparato experimental para obtenção das amostras.



Figura 3.1: Recipiente de teflon (a esquerda), autoclave (no centro) e a tampa para vedação (a direita). Esses dois últimos são feitos em aço inoxidável.

3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O uso de técnicas que proporcionem o conhecimento estrutural dos materiais é muito importante para sua investigação e futuras aplicações. Nesse sentido, o uso da difração de raios X aliado a outros métodos tem se mostrado viável para extração de informações relacionadas a quantificação de fases, cristalinidade, tamanhos, estrutura cristalina, grupo espacial, entre

outros. As amostras deste trabalho foram obtidas na forma policristalina e as medidas foram realizadas usando o difratômetro Panalytical EMPYREAN configurado com geometria Bragg Brentano localizado no Laboratório de Preparação de Materiais e Magnetismo na Universidade Federal de Sergipe, campus Prof. Alberto Carvalho. Devido a problemas relacionados a emissão de raios X característico do material analisado, também foram realizadas medidas no difratômetro Shimadzu D-7000 com monocromador pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento e Avaliação de Biomateriais do Nordeste (CertBio), da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Apesar de usarmos as mesmas amostras nos dois equipamentos os padrões de difração de raios X são bem distintos (uma abordagem mais detalhada pode ser vista no Apêndice A). Os dois difratômetros possuíam os mesmos parâmetros de operação: potência no tubo de raios X de 1,6 kW, com passo de $0,01^\circ$ e intervalo angular 2θ de 20 a 70° .

As identificações das fases cristalinas presentes nas amostras foram feitas comparando os padrões de difração experimentais com os padrões existentes em um banco de dados da ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). As informações estruturais foram obtidas empregando o método de Refinamento Rietveld fazendo uso do software DBWS com a interface dbwstools versão 2.0 [78].

3.2.1. Fundamentos de Difração de Raios X

Os raios X foram descobertos em 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen quando passou a estudar os “tubos catódicos”. Dentre os processos para produção de raios X, o mais comum consiste na emissão termiônica dos elétrons do filamento aquecido, que são acelerados em direção ao ânodo. Essa aceleração ocorre porque o anodo e o catodo são submetidos a uma diferença de potencial. O resultado dessa colisão é a ejeção de elétrons das camadas mais internas dos átomos que compõe o ânodo, fazendo com que elétrons das camadas mais externas passem a ocupar o lugar dos elétrons ejetados, e consequentemente, emitam fótons de raios X com espectros característicos do material. Além disso, os fótons de raios X também podem ser gerados da desaceleração dos elétrons, dando origem ao espectro contínuo. A Figura 3.2 mostra uma imagem simplificada de um tubo de raios X onde ocorre todo o processo de geração da radiação. Esse processo é baseado na colisão de elétrons, com energia cinética relativamente alta, num alvo metálico [79].

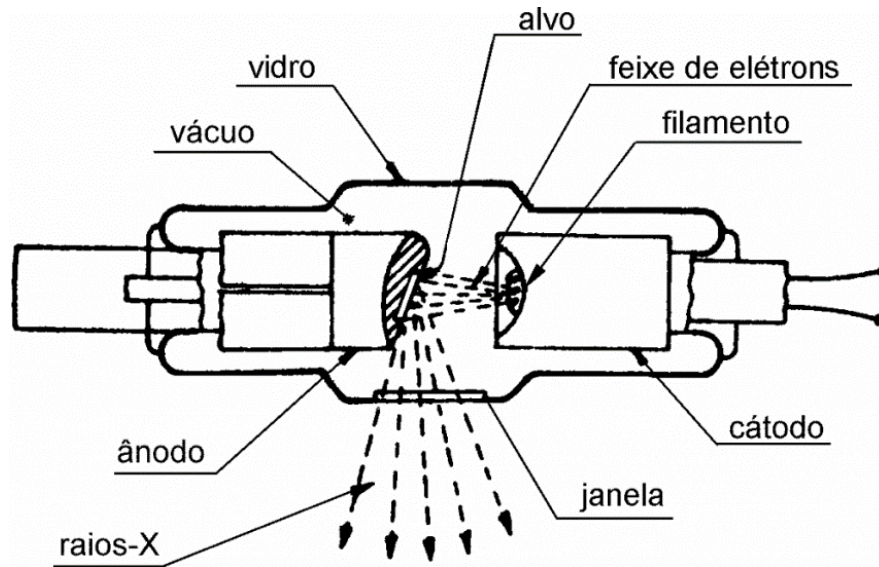


Figura 3.2: Imagem simplificada do interior de um tubo de raios X, onde o processo de geração de fótons de raios X é baseado na colisão de elétrons com alta energia cinética num alvo metálico [80].

Até 1912, apesar do grande conhecimento sobre raios X e geometria dos cristais, os conhecimentos sobre o interior de um cristal eram limitados pelas técnicas de caracterização que eram usadas. O emprego de raios X para o estudo da estrutura cristalina passou a ser usado por Max Von Laue. Em seu experimento, incidiu um feixe de raios X em um cristal e observou a imagem formada num filme fotográfico (vê Figura 3.3). Ele assumiu que os espaçamentos existentes entre os planos cristalográficos do cristal possuíam a mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X, podendo gerar o fenômeno de difração e provando a natureza ondulatória desses raios [81].

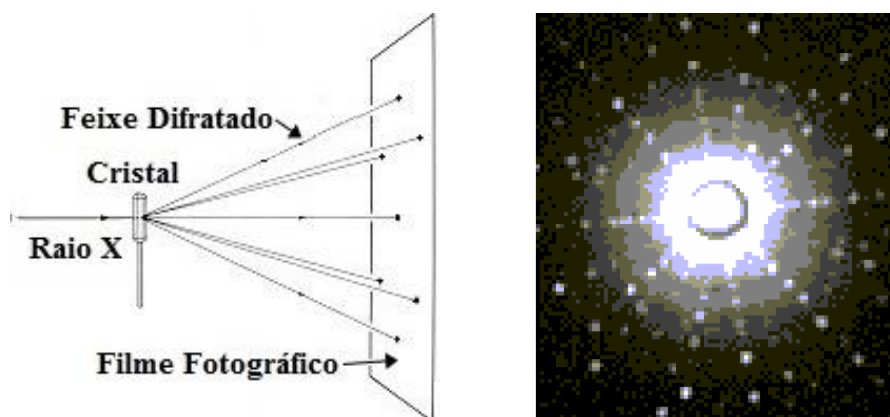


Figura 3.3: Ilustração da difração de raios X do ponto vista de Laue, juntamente com o padrão [82,83].

A condição necessária para a existência dos picos de difração (interferência construtiva) foi descoberta por Bragg (Figura 3.4), associando esses picos ao comprimento de onda, distâncias interplanares e ângulo de incidência dos feixes [79,81,84].

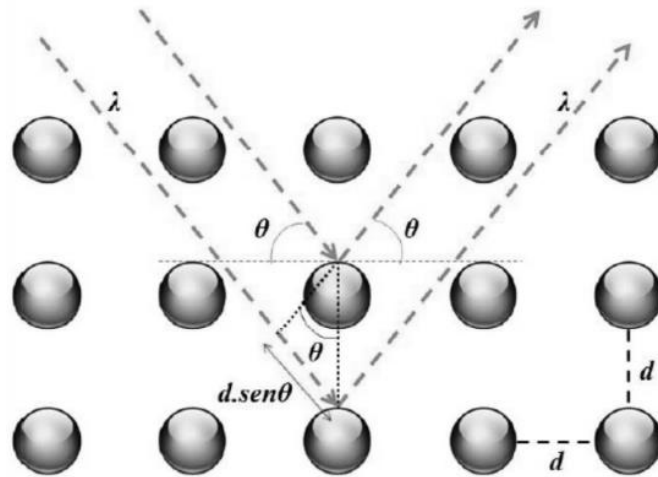


Figura 3.4: Fenômeno de difração de raios X do ponto de vista de Bragg.

Para a ocorrência de interferências construtivas, as ondas difratadas pelos planos cristalográficos devem estar totalmente em fase. No entanto, para que isso aconteça, a diferença de caminho percorrida entre os feixes de raios X deverá ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda [79,84]. Essa condição é conhecida como Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência dos raios X.

Numa medida de difração de raios X o ângulo é varrido de tal forma que a lei de Bragg seja satisfeita e ocorra interferência totalmente construtiva. Dessa forma podemos obter um difratograma de intensidades dos picos de difração em função do ângulo. Essas intensidades podem ser influenciadas por diversos parâmetros, que devem ser levados em consideração na extração de informações do material. Dentre eles podemos destacar o fator de estrutura,

orientação preferencial, fator de multiplicidade, fator de temperatura e fator de Lorentz e Polarização [85,86].

3.2.2. Refinamento Rietveld

Esse método de refinamento de estrutura cristalina foi criado por Hugo M. Rietveld e é empregado para extração de informações (quantificação de fases, parâmetros de rede, posições atômicas, tamanho do cristalito, *microstrain*) de um determinado material. Ele faz o ajuste, ponto a ponto, de um padrão de DRX calculado ao experimental usando o método de mínimos quadrados para minimização dos erros em cada ciclo [86].

Em seu estudo, Rietveld preocupou-se em descrever uma função perfil (expressão 3.2) para os picos de difração, relacionando a largura à meia altura (β) com o ângulo de difração [86].

$$\beta^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (3.2)$$

os parâmetros U , V e W são ajustados durante os ciclos do refinamento.

A equação 3.3 mostra a expressão do refinamento Rietveld, cujo objetivo é a minimização de S_y .

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (3.3)$$

onde $w_i = \frac{1}{y_i}$ é o inverso da intensidade observada no i -ésimo passo; y_i é a intensidade observada no i -ésimo passo e y_{ci} é a intensidade calculada no i -ésimo passo.

Existem alguns fatores responsáveis por avaliar a qualidade do refinamento, são eles: R_{wp} (qualidade do refinamento realizado), R_{exp} (máximo de qualidade esperado do refinamento) e S (qualidade do ajuste). Essas expressões podem ser visualizadas logo abaixo:

$$R_{wp} = 100 \left(\frac{\sum_i w_i |y_i - y_{ci}|^2}{\sum_i w_i |y_i|^2} \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

$$R_{exp} = 100 \left(\frac{N-P}{\sum_i w_i y_i} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (3.6)$$

onde: w_i é o valor ponderado das intensidades; N é o número de pontos considerados e P é o número de parâmetros refinados [86].

O diâmetro médio das partículas pode ser obtido a partir da largura à meia altura dos picos de difração obtidas pelo refinamento Rietveld. Para tanto, usamos a equação de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.7)$$

onde D é o diâmetro médio; λ é o comprimento de onda; k é um fator que depende da forma do cristalito; β é a largura à meia altura e θ é o ângulo de difração.

A equação de Scherrer é um caso particular da equação de Williamsom-Hall (equação 3.8) e considera a inexistência de *microstrain*. Essa, pode contribuir para o alargamento dos picos de difração e sua quantificação é de extrema relevância para um correto cálculo dos tamanhos médios.

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin \theta \quad (3.8)$$

onde: β é a largura à meia altura; θ é o ângulo de difração; λ é o comprimento de onda; k é um fator que depende da forma do cristalito (seu valor é 0,9 para partículas com formato esférico); D é o diâmetro da amostra; ε é o *microstrain*.

A largura à meia altura obtida pelo refinamento da medida possui uma contribuição instrumental. Esse erro pode ser corrigido usando o β_{exp} de uma amostra padrão (equação 3.9) e que será considerado como o β_{inst} do equipamento. Para isso, as duas medidas devem ser realizadas no mesmo equipamento e sob as mesmas condições.

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (3.9)$$

3.3. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA)

O calor retirado ou fornecido de um determinado material pode oferecer mudanças em suas propriedades, sendo assim o conhecimento prévio dessas mudanças torna-se um fator importante para uma caracterização mais precisa do material. As análises termogravimétricas têm esse objetivo e suas medidas são realizadas medindo a massa da amostra em função da programação de temperatura. As perdas ou ganhos de massa observadas nessas medidas podem estar relacionadas a compostos voláteis, mudanças estruturais, degradação, entre outros [87]. A Figura 3.5 exibe as partes principais do TGA.

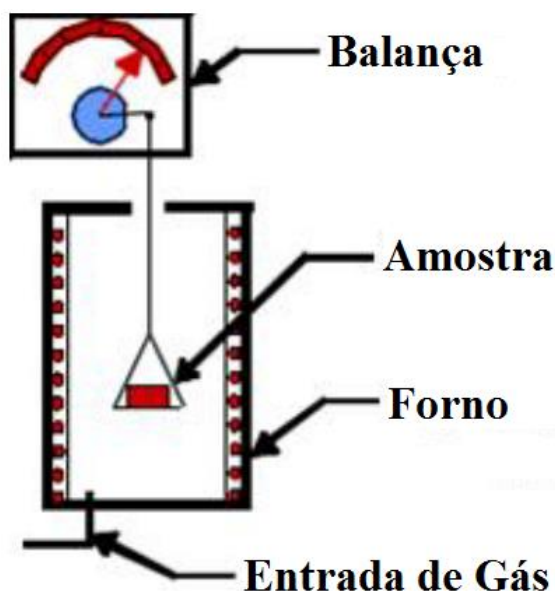


Figura 3.5: Ilustração simplificada de um equipamento de Análise Termogravimétrica [88].

As medidas de TGA contidas nessa dissertação foram feitas no módulo DTG/TGA simultâneo da TA Instruments, disponível no laboratório de Química da Universidade Federal de Sergipe, campus Prof. Alberto Carvalho.

3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A possibilidade de obter uma imagem real e detalhada de um determinado material, torna a microscopia uma ferramenta indispensável para confirmação de informações obtidas por outras técnicas. A captura de imagens no equipamento é feita a partir da interação entre elétrons acelerados e a amostra. A ampliação é feita por um conjunto de lentes e sua captura é feita por uma tela constituída de material fluorescente, de um filme fotográfico para MET ou utilizando uma câmara CCD (*Charge-Coupled Device*) [89]. As imagens de partículas finas geralmente são feitas com a microscopia eletrônica de transmissão por propiciar imagens de alta resolução.

As imagens de MET presentes no trabalho foram feitas no microscópio HRTEM (JEOL-3010) do LNNano do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas/SP. Antes de serem colocadas no equipamento, as nanopartículas foram dispersas em isopropanol com ultrassom e depositadas em grades de cobre comerciais para microscopia eletrônica *Holey Carbon Support Film (400 mesh)*, com um filme ultrafino de carbono amorfo com espessura de aproximadamente 3 nm. Todas as imagens foram feitas pelo colaborador Dr. Rodrigo José da S. Lima.

3.5. CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

As medidas magnéticas expostas nesse trabalho foram realizadas em dois magnetômetros diferentes: VSM (*Vibrating-Sample Magnetometer*) e SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). Ambos estão localizados no Laboratório de Materiais e Baixas Temperatura (LMBT) do Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Além desse equipamento também foi utilizado, em algumas medidas, o SQUID modelo MPMS-XL *EverCool* da Quantum Design, do laboratório de magnetismo, do Departamento de Física–UFS.

3.5.1. VSM

O funcionamento desse equipamento é simples e é baseado no surgimento de uma voltagem alternada nas bobinas de detecção propiciada pela variação do fluxo quando a amostra entra em vibração [26,90]. O campo magnético pode ser aplicado na direção transversal ou longitudinal em relação a direção de vibração da amostra e a medida é realizada fixando a amostra em uma extremidade de uma haste rígida não magnética, enquanto a outra extremidade é conectada a um motor ou alto-falante (responsáveis pela vibração). A leitura da magnetização da amostra é feita por sinais elétricos de saída das bobinas que possuem mesma frequência e são proporcionais ao momento magnético da amostra, a amplitude e a frequência de vibração [26,48,90]. A Figura 3.6 exibe a estrutura interna de um VSM, destacando seus componentes mais importantes.

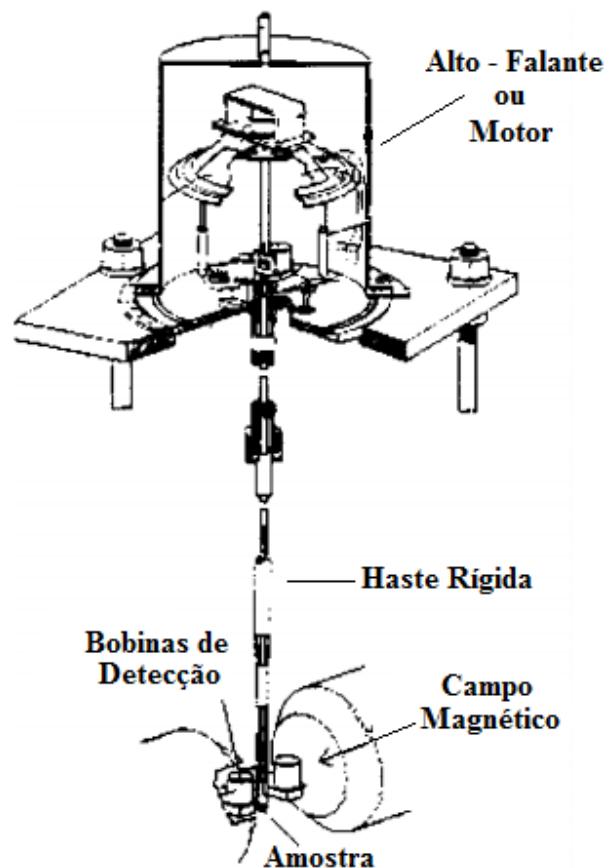


Figura 3.6: Imagem simplificada da estrutura interna de um VSM [90,91].

3.5.2. SQUID

Um dos principais benefícios do SQUID é a sua alta sensibilidade em comparação com o VSM, por exemplo [26]. O seu funcionamento é baseado em uma junção ou barreira de potencial submetida a uma corrente elétrica. Abaixo de um determinado valor crítico de corrente, o dispositivo é um supercondutor e consequentemente sua resistência é nula. Acima desse valor a junção vai ao estado normal e pode ser verificada um determinado valor de tensão diferente de zero nos terminais do circuito. Esse efeito é conhecido como efeito Josephson [48,90]. A variação da corrente crítica possui uma relação direta com a variação do fluxo magnético que atravessa a junção. Essa informação, detectada e amplificada, fornece dados relacionados a magnetização da amostra submetida a um determinado campo magnético. [90]

3.6. AJUSTES DE CURVAS MAGNÉTICAS (M vs H)

A equação de Langevin é utilizada para descrever o comportamento de um conjunto de nanopartículas em estado superparamagnético que possuem forma esférica, mesmo tamanho e que não sejam interagentes sob a ação de um campo magnético externo. No entanto, é extremamente difícil obter um conjunto de partículas que possuam distribuição de tamanhos nula. Como já foi abordado na seção 2.2.6, um conjunto de nanopartículas geralmente segue uma distribuição Log Normal e a equação de Langevin não consegue descrever perfeitamente uma curva de magnetização em função do campo. Nesse caso a curva é formada pela soma da contribuição de cada partícula com seu respectivo diâmetro.

Chantrell e colaboradores [24] usaram um método para obtenção do diâmetro mediano (D_V) e desvio padrão (σ), a partir de medidas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado em temperatura ambiente. Esse método usa a equação de Langevin atribuindo pesos a cada diâmetro da partícula e considerando que o conjunto segue uma distribuição log-normal estimada previamente por microscopia eletrônica. Entretanto, ele observou em seu trabalho que os tamanhos estimados pelos ajustes divergiam dos estimados por microscopia. Então ele considerou que o método não estimava o tamanho total da partícula, mas somente a fração da partícula que contribuía para a magnetização total do material. Esse tamanho foi

chamado de tamanho magnético. Assim, considerando um diâmetro reduzido tal que $y = D/D_V$ (D é o diâmetro da partícula e D_V o diâmetro mediano da distribuição) e o volume $V = \pi D_V^3 y^3 / 6$, a magnetização será dada por:

$$M = M_S \int_0^\infty L f(y) dy \quad (3.10)$$

onde M é a magnetização do conjunto de nanopartículas, M_S é a magnetização de saturação, L é a função de Langevin e $f(y)$ é a função de distribuição de tamanho das partículas (equação 3.11). A função de Langevin é dada por:

$$f(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sigma\mu} \exp\left(\frac{-(\ln(y))^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.11)$$

$$L = \cot\left(\frac{M_S V H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{M_S V H} \quad (3.12)$$

V representa o volume de uma partícula, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura e H o campo magnético aplicado. Para pequenos valores de campos a equação 3.12 pode ser reescrita como:

$$L = \frac{M_S V H}{k_B T} \quad (3.13)$$

Sabendo que a susceptibilidade inicial do sistema é dada por:

$$\chi = \left[\frac{dM}{dH} \right]_{H \rightarrow 0} \quad (3.14)$$

Podemos obter a susceptibilidade substituindo a equação 3.13 na 3.10 e em seguida aplicando a relação 3.14:

$$\chi = \frac{V M_S^2 \pi D_V^3}{18 k_B T} \int_0^\infty y^3 f(y) dy \quad (3.15)$$

Por outro lado se fizermos H assumir altos valores, a equação de Langevin pode ser reescrita como:

$$L = 1 - \frac{6k_B T}{M_S H \pi D_V^3 y^3} \quad (3.16)$$

Substituindo a equação 3.16 na 3.10, chegamos a seguinte expressão:

$$M = M_S \left[1 - \frac{6k_B T}{M_S H \pi D_V^3} \int_0^\infty y^{-3} f(y) dy \right] \quad (3.17)$$

A relação entre M e $1/H$ para altos campos magnéticos é uma reta que para $M = 0$ tocará o eixo do campo em um ponto $1/H_0$:

$$1 = \left[\frac{6k_B T}{M_S \pi D_V^3} \cdot \frac{1}{H_0} \int_0^\infty y^{-3} f(y) dy \right] \quad (3.18)$$

Usando algumas relações matemáticas e a distribuição log normal obtemos as relações para obtenção do desvio padrão (equação 3.19) e diâmetro mediano (equação 3.20):

$$\sigma = \frac{[\ln(3\chi/(VM_S/H))]^{1/2}}{3} \quad (3.19)$$

$$D_V = \left[\frac{18k_B T}{\pi M_S} \cdot \sqrt{\frac{\chi}{3VM_S} \cdot \frac{1}{H}} \right]^{1/3} \quad (3.20)$$

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta e discute todos os dados experimentais obtidos por meio de várias técnicas para todas as amostras de α -Fe₂O₃ e Fe₃O₄ obtidas neste trabalho. Os resultados foram organizados em dois subcapítulos de acordo com o tipo de óxido de Ferro. As amostras estudadas neste foram nomeadas seguindo um padrão para melhor organização dos resultados e podem ser vistas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Nomenclatura usada nos resultados para identificação das amostras. As duas primeiras letras representam o método de síntese utilizado, a numeração indica a concentração de sacarose enquanto a última letra designa o tipo de óxido de ferro (magnetita ou hematita).

	Síntese Hidrotérmica		Co-precipitação	
	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
0,01 mol/l	<i>SH01_H</i>	<i>SH01_M</i>	<i>CP01_H</i>	<i>CP01_M</i>
0,02 mol/l	<i>SH02_H</i>	<i>SH02_M</i>	<i>CP02_H</i>	<i>CP02_M</i>

4.1. AMOSTRAS DE Fe₃O₄

Foram preparadas duas amostras de magnetita usando o método de síntese hidrotérmica (SH01_M e SH02_M) e outras duas usando co-precipitação (CP01_M e CP02_M) variando a concentração de sacarose em 0,01 e 0,02 mol/l em cada um dos métodos. A Figura 4.1 mostra os padrões de DRX experimentais (Y_{OBS}) e calculados (Y_{CALC}) por refinamento Rietveld para essas amostras. Ao comparar os padrões obtidos com os presentes na literatura (ICSD 28664), é possível perceber que as quatro amostras apresentaram a formação de fase Fe₃O₄ com simetria cúbica e grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Além disso, as duas medidas feitas com mais alta concentração de sacarose apresentam picos mais alargados sugerindo possíveis diminuições do diâmetro médio das partículas.

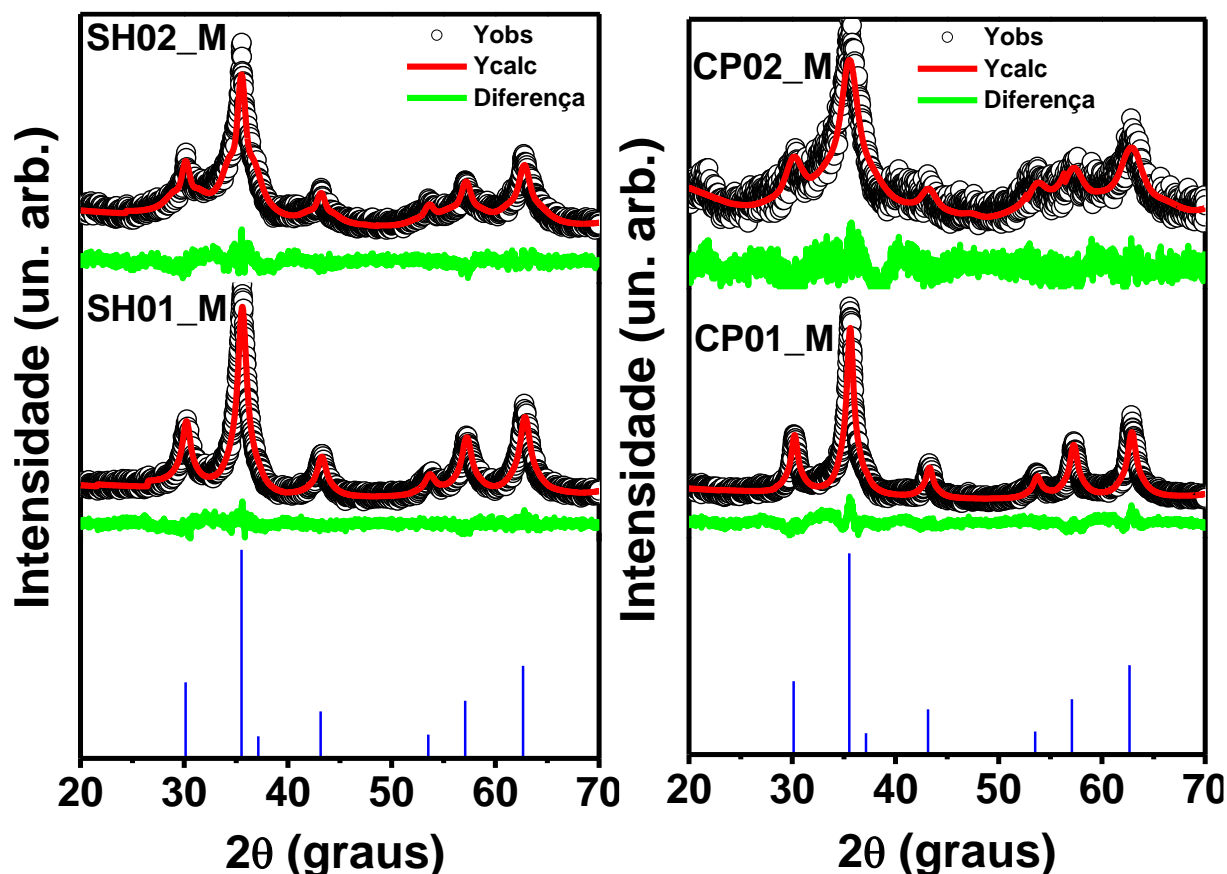


Figura 4.1: Padrões de difração de raios X observado e calculado para as amostras de magnetita preparadas por co-precipitação e síntese hidrotérmica. As linhas sólidas vermelha e verde significam o padrão calculado pelo refinamento Rietveld e sua diferença com o padrão experimental, respectivamente. As barras verticais azuis mostram o padrão de DRX para a magnetita encontrado na literatura (ICSD 28664) [92].

O parâmetro S (equação 3.6) que certifica a qualidade do ajuste na aplicação do método Rietveld apresentou valores satisfatórios de 1,19, 1,39, 1,59 e 1,28 para as amostras SH01_M, SH02_M, CP01_M e CP02_M, respectivamente. A Tabela 4.2 apresenta informações obtidas usando o refinamento, a qual mostra que os valores da densidade e parâmetros de rede, extraídos do refinamento Rietveld, não tiveram mudança significativa com a variação de concentração de sacarose e estão próximos aos valores encontrados na literatura [22]. A Tabela 4.2 também mostra os dados dos tamanhos dos cristalitos estimados pela equação de Scherrer e o gráfico Williamson-Hall. Usando a largura a meia altura, dos picos mais intensos, extraída do refinamento foi possível estimar valores de tamanho médio dos cristalitos empregando a equação de Scherrer (equação de 3.7). Nesses resultados foi observada uma redução de tamanho médio dos cristalitos com o aumento da concentração de sacarose. O carbono proveniente da sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) funciona como um agente que separa as partículas de óxido de ferro e

impede o processo de nucleação e coalescência das partículas menores, assim o processo de crescimento dos cristais é influenciado causando essa redução observada [23].

A equação de Scherrer é mais bem aplicada quando os nanocristais não apresentam microdeformações (*microstrain*). Contudo, partículas muito pequenas geralmente apresentam essa característica e como consequência dessa característica, ocorre um aumento da largura a meia altura dos picos de difração. Nesse sentido, a equação de Williamsom-Hall mostra-se mais adequada para estimar o tamanho médio das nanopartículas, bem como aferir valores para as microdeformações.

Tabela 4.2: Valores dos parâmetros de rede (na simetria cúbica $a = b = c$), densidade e tamanho médio para as amostras de magnetita obtidas por síntese hidrotérmica e co-precipitação.

		SH01_M	SH02_M	CP01_M	CP02_M
Parâmetros de rede (Å)		8,36051(3)	8,36038(3)	8,35412(3)	8,34878(3)
Densidade (g/cm³)		5,265	5,265	5,277	5,287
Microstrain		0,002	0,002	0,0016	0,010
Tamanho (nm)	Scherrer	7(1)	5(1)	8(2)	3(1)
	Williamsom-Hall	8	6	10	4

A Figura 4.2 exibe os ajustes para a determinação do tamanho médio e *microstrain* das amostras de Fe₃O₄ usando a equação de Williamsom-Hall. Os tamanhos obtidos pelos ajustes mostram valores iguais (considerando suas respectivas incertezas) aos obtidos por Scherrer. Isso indica que o *microstrain* presente nas amostras não contribui de forma significativa para a largura a meia altura dos picos de difração. Além disso, verifica-se que dentre as amostras estudadas, apenas a amostra CP02_M tende a um comportamento não-linear, sugerindo possíveis crescimentos anisotrópicos da família de planos cristalinos analisadas.

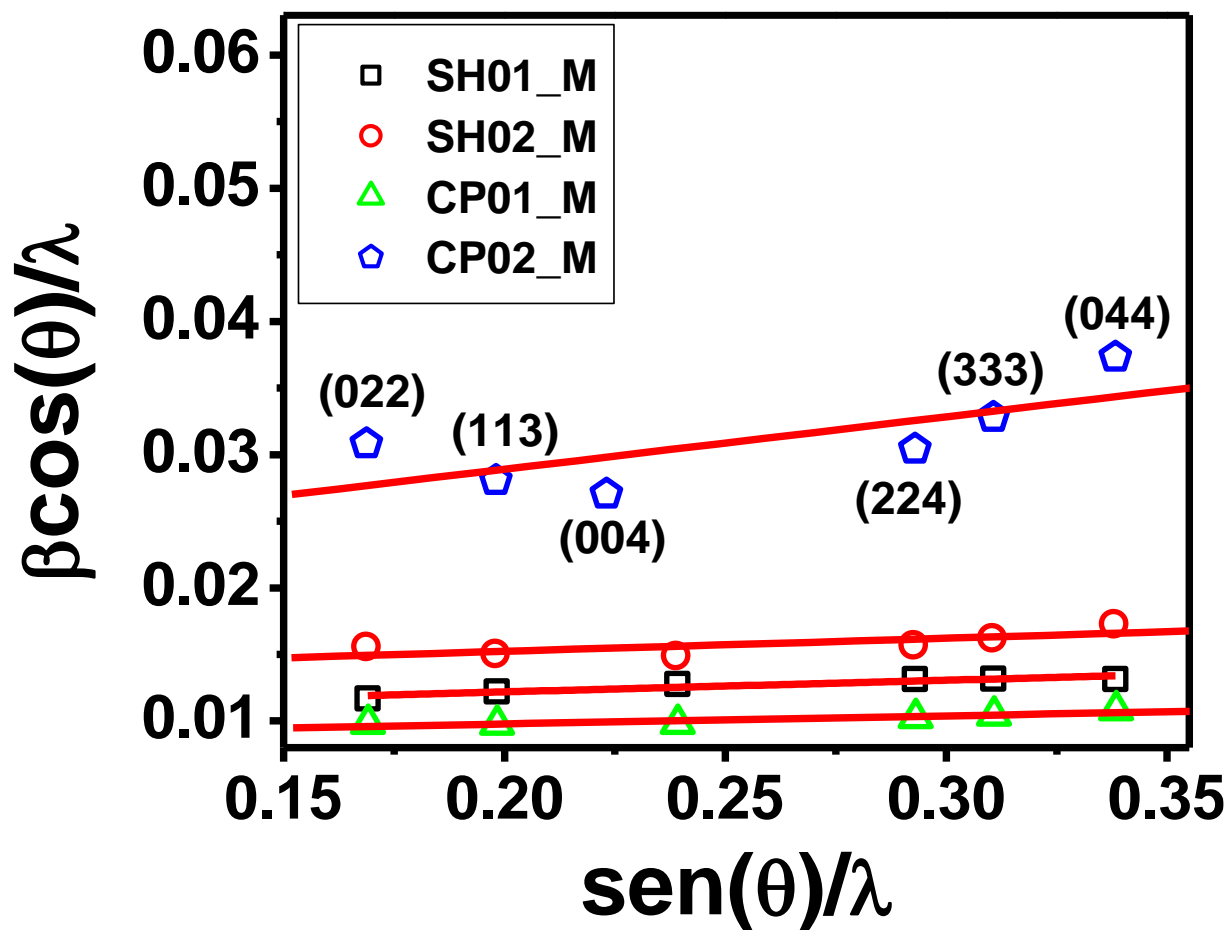


Figura 4.2: Gráfico de Williamson-Hall para as nanopartículas de magnetita obtidas por síntese hidrotérmica e co-precipitação.

Para confirmação de tamanhos e morfologia das amostras obtidas, foram feitas imagens de MET mostradas na Figura 4.3. As partículas apresentam uma tendência ao formato esférico e tamanhos da ordem de alguns nanômetros. Nessas imagens ainda é possível observar a existência de grandes aglomerações de partículas para os dois métodos de síntese.

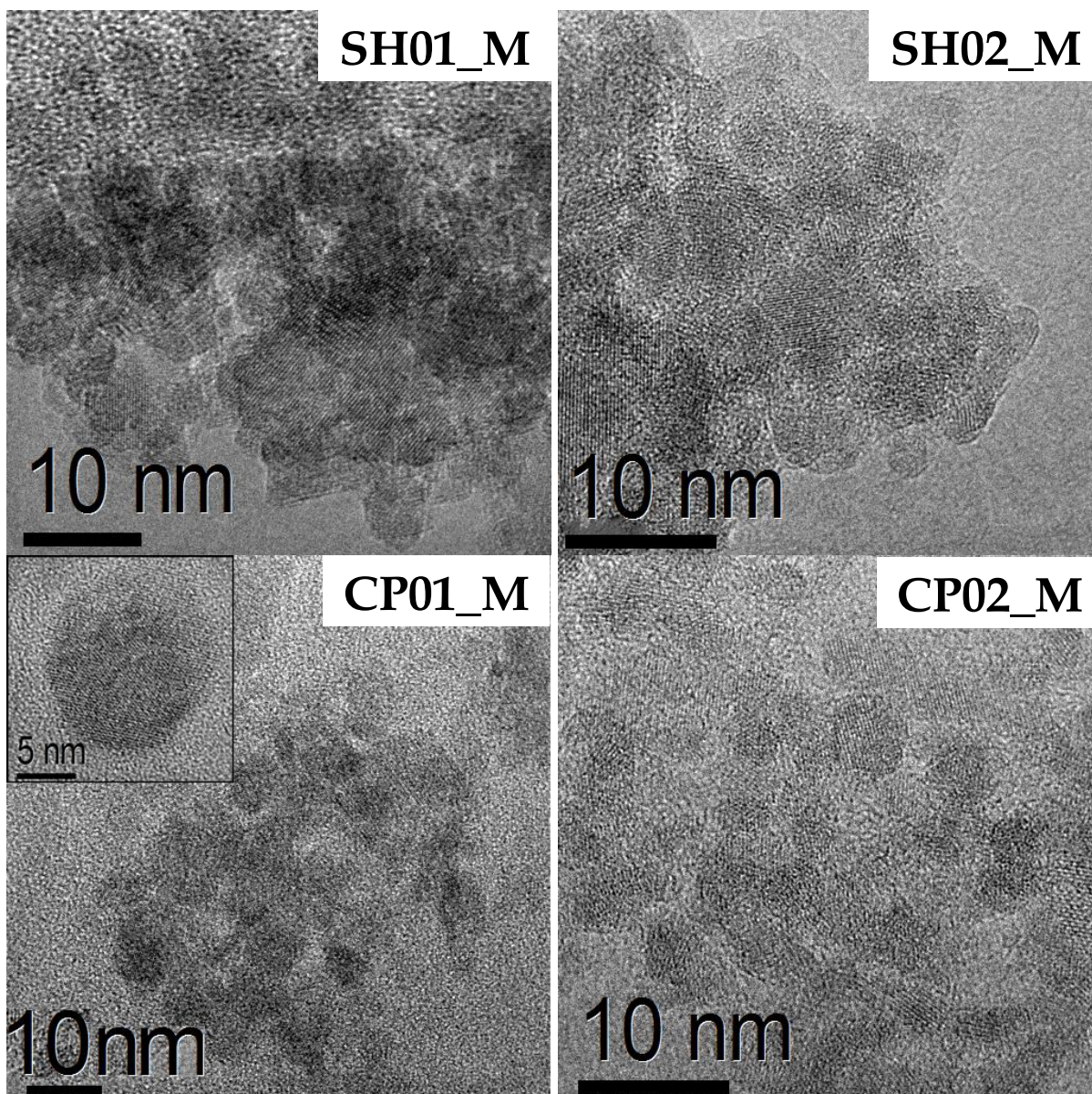


Figura 4.3: Imagens de MET para as amostras de magnetita.

A partir de várias imagens de MET de uma mesma amostra, coletadas em diferentes regiões foi possível estimar a distribuição de tamanhos em cada amostra. A Figura 4.4 apresenta essas distribuições de tamanhos, as quais foram obtidas com auxílio do *software* gratuito *Image J*.

As distribuições de tamanhos observadas para todas as amostras são do tipo log-normal (Figura 4.4) com tamanhos médios menores que os estimados por DRX. Essa discrepância entre as técnicas pode ser atribuída à preparação das amostras. Ao fazer dispersão das partículas em isopropanol, apenas as partículas suspensas no líquido são coletadas enquanto as partículas maiores decantam e ficam no fundo do recipiente, consequentemente são descartadas.

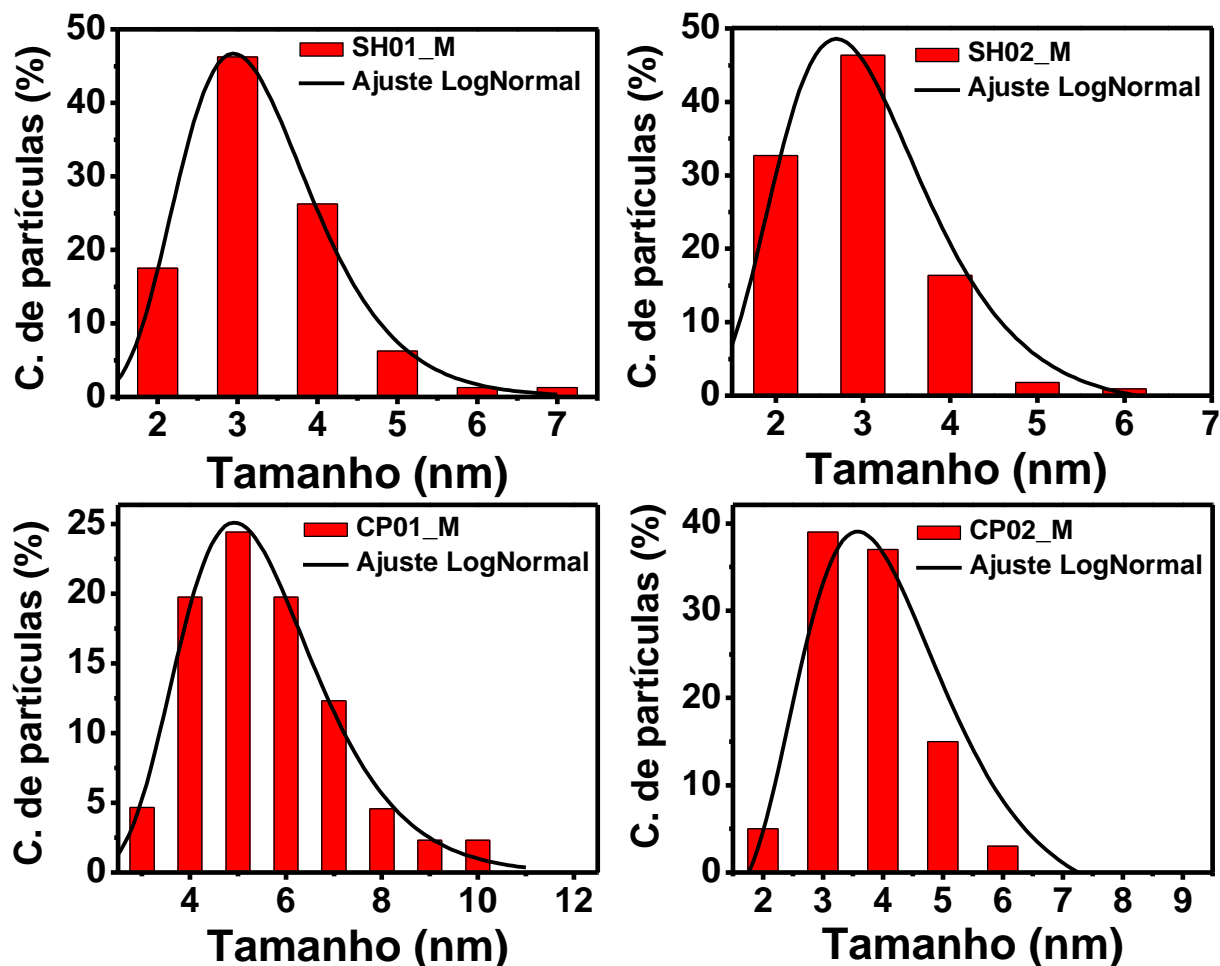


Figura 4.4: Histograma das imagens obtidas por MET e seus respectivos ajustes usando a função log-normal para as amostras de magnetita obtidas por síntese hidrotérmica e co-precipitação.

Análises termogravimétricas foram realizadas nas quatro amostras de Fe_3O_4 (Figura 4.5). Durante o procedimento, a temperatura foi elevada de 30°C a 800°C seguindo uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Ao fim da primeira medida as amostras foram submetidas a uma nova análise de TGA sob as mesmas condições experimentais para obtenção de informações mais precisas da perda de massa. Comparando os resultados, nota-se que as amostras com maior concentração de sacarose possuem maiores perdas, que a princípio podem ser atribuídas ao processo de desidratação em torno de 100°C . Entretanto, com a elevação de temperatura é observado que a amostra continua perdendo massa, essa perda pode indicar uma dessorção dos compostos orgânicos presentes na amostra. Esse processo aumenta a volatilidade desses compostos, favorecendo a evaporação [73]. Os valores de perda para cada amostra submetida a análise podem ser vistos na

Tabela 4.3. Já os resultados de TG para a segunda etapa nenhuma perda de massa significativa foi observada.

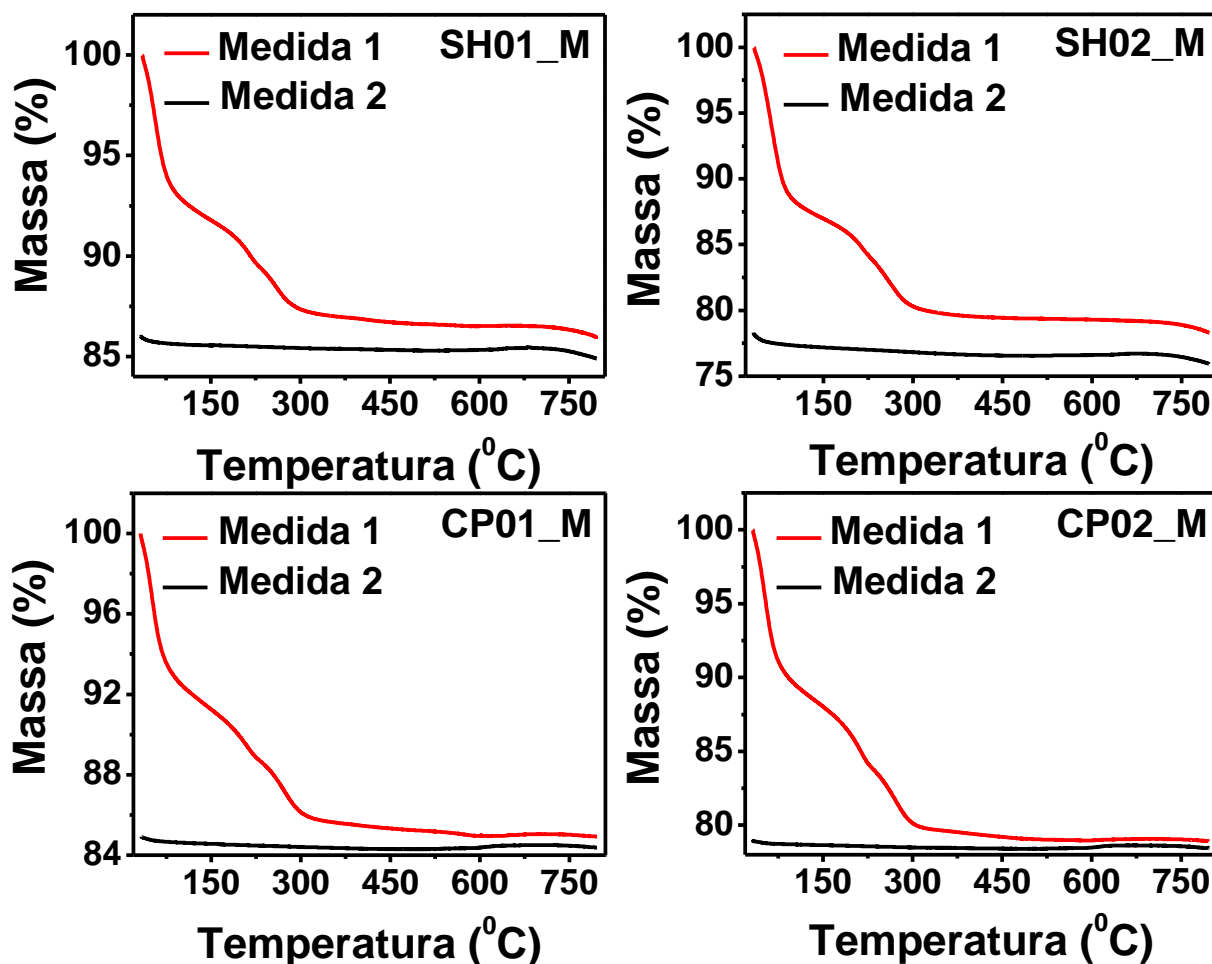


Figura 4.5: Medidas de TGA para todas amostras de magnetita.

Tabela 4.3: Valores das perdas de massa para todas as amostras de magnetita.

	SH01_M	SH02_M	CP01_M	CP02_M
Perda de massa (%)	15,1	24,07	15,62	21,55

Como as amostras desse trabalho foram obtidas com a inserção de sacarose numa temperatura próxima de 50°C, e os resultados de análises térmicas mostram que as amostras perdem bastante massa acima de 50°C se faz necessário usar uma correção na perda de massa uma vez as medidas de magnetização são normalizadas com a massa da amostra. O fato de que a presença de material orgânico não contribui para a magnetização total da amostra sendo

necessário a sua subtração para uma correta normalização da massa. Essa subtração foi feita em todas medidas magnéticas com informações obtidas a partir das medidas de TGA.

A Figura 4.6 mostra medidas de magnetização em função do campo aplicado realizadas em temperaturas de 5 e 300K para as quatro amostras de Fe_3O_4 . Os resultados mostram que todas as medidas realizadas em 5K possuem maior magnetização que as feitas em temperatura ambiente. Isso acontece por que o aumento de temperatura (grandeza que quantifica a energia cinética das partículas de um determinado sistema) durante a aplicação de um determinado campo magnético provoca uma maior dificuldade no alinhamento dos momentos magnéticos das partículas na mesma direção do campo aplicado. Com isso, a susceptibilidade magnética do sistema tende a diminuir.

Analizando a Figura 4.6, é possível perceber que a coercividade e remanência nas medidas executadas em 5K possuem valores maiores que zero. Entretanto, o campo coercivo e a magnetização remanente nas medidas realizadas em 300K são nulos. Ao considerarmos que as partículas do sistema possuem um formato esférico e simetria uniaxial, esse comportamento pode ser explicado com base na competição entre a energia térmica e a energia de barreira. Em 5K a energia térmica presente no sistema não é suficiente para superar a barreira de energia proporcionada pela anisotropia e volume das nanopartículas, contudo quando a temperatura é elevada a 300K a energia térmica faz com que os momentos magnéticos das partículas oscilem entre seus estados de mínima energia. A partir daí as partículas do sistema entram no regime superparamagnético.

Numa análise mais minuciosa das curvas M vs H , a ampliação na região de baixo campo, mais especificamente, para a amostra SH02_M em 5K indica o surgimento de um leve “estrangulamento” da curva. Esse comportamento é característico de materiais que apresentam o ferromagnetismo fraco e sugere prováveis efeitos de superfície causada pela interação do comportamento magnético da região central das partículas juntamente com os spins desordenados da superfície [51,85].

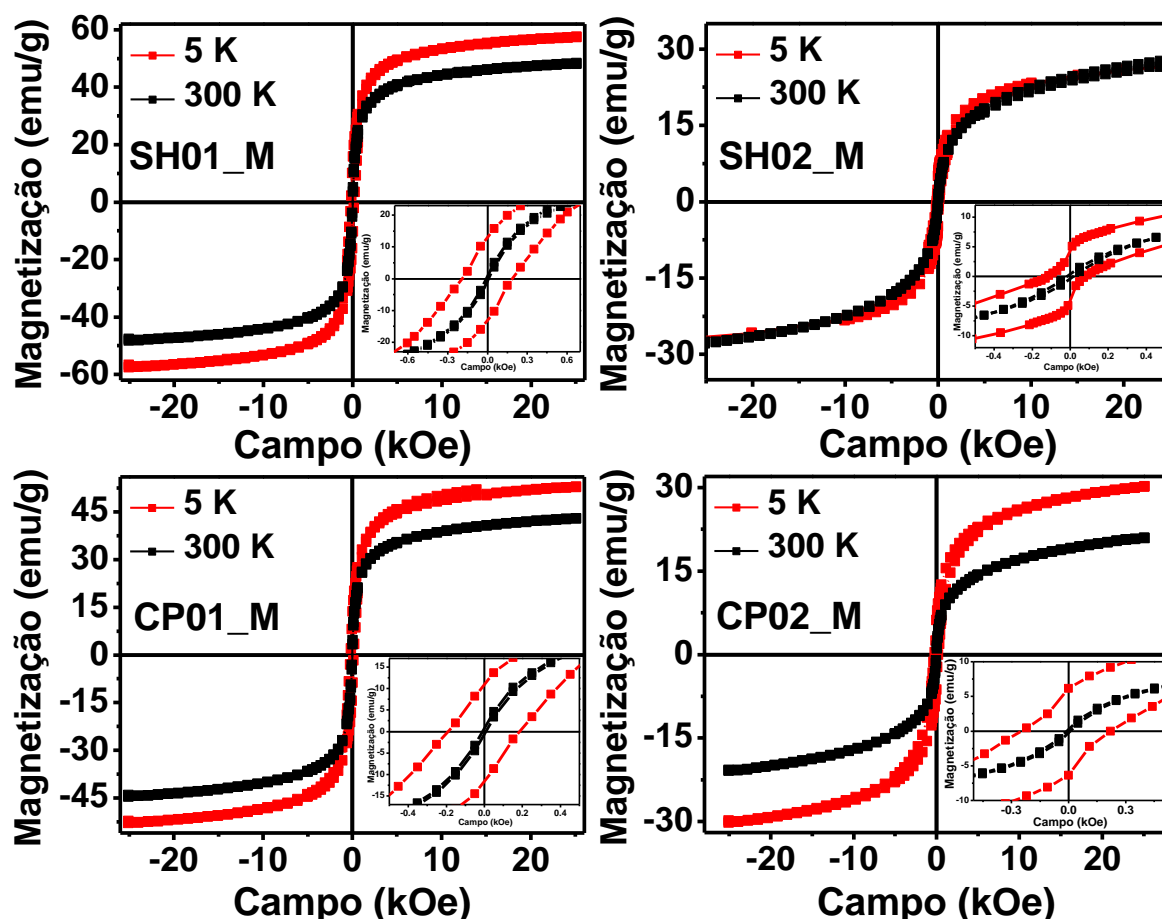


Figura 4.6: Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em duas temperaturas (5K e 300K) para as quatro amostras de Fe_3O_4 .

Utilizando os dados contidos no primeiro quadrante das medidas de magnetização em função do campo magnético em 300K, foram feitos ajustes para extração de informações de tamanho, distribuição de tamanho e magnetização de saturação para as quatro amostras. A princípio a curva experimental poderia ser ajustada a uma curva de Langevin, entretanto a distribuição de tamanhos das partículas presente no material causa uma alteração na forma dessa curva. Assim, os dados experimentais obtidos são formados por superposições de diversas curvas de Langevin para cada tamanho de nanopartícula presente na amostra. Para contornar esse problema, os ajustes foram feitos considerando que as nanopartículas possuem uma distribuição de tamanhos do tipo log-normal, estão no regime superparamagnético e não são interagentes [24]. Desta forma, empregando o método usado por Chantrell e colaboradores [24], foram feitos ajustes nas medidas de magnetização conforme mostra a Figura 4.7. Os resultados contidos na Tabela 4.4 mostram que o aumento da concentração de sacarose foi seguido de diminuição no tamanho médio e desvio padrão desses tamanhos das nanopartículas,

significando um maior controle no tamanho e distribuição de tamanhos das nanopartículas. Contudo, uso desse método para estimativa de tamanhos e desvio padrão do tamanho das nanopartículas de magnetita mostrou valores levemente superiores aos estimados por microscopia e DRX. Apesar dessa discrepância, as imagens de MET para essas amostras, revelam que as nanopartículas estão bastante aglomeradas, principalmente as de mais baixa concentração de sacarose, favorecendo o aumento da intensidade da interação dipolo-dipolo (Equação 2.11) levando a um sistema interagente e comportamento superferromagnético (termo utilizado para designar a magnetização de um conjunto de partículas aglomeradas) [93]. Como já foi abordado na seção 36, o método de Chantrell obtém os valores do diâmetro magnético considerando um sistema ideal, assim os valores apresentados não representam o tamanho médio das nanopartículas individuais, mas sim de aglomerados (*clusters*) magnéticos que possuem maiores dimensões.

De modo a mostrar as divergências até aqui discutidas, foram feitos dois ajustes. O primeiro (Ajuste 1) foi realizado de forma que a curva do modelo se adequasse ao máximo com a curva experimental, enquanto o segundo (Ajuste 2) foi efetuado considerando os tamanhos estimados por microscopia eletrônica de transmissão. Esses ajustes são apresentados na Figura 4.7 e mostram que o Ajuste 2 exibe uma diferença discrepante entre a curva calculada com a curva experimental indicando assim a forte possibilidade de que os tamanhos magnéticos sejam da contribuição da interação dipolar entre as duas ou mais partículas.

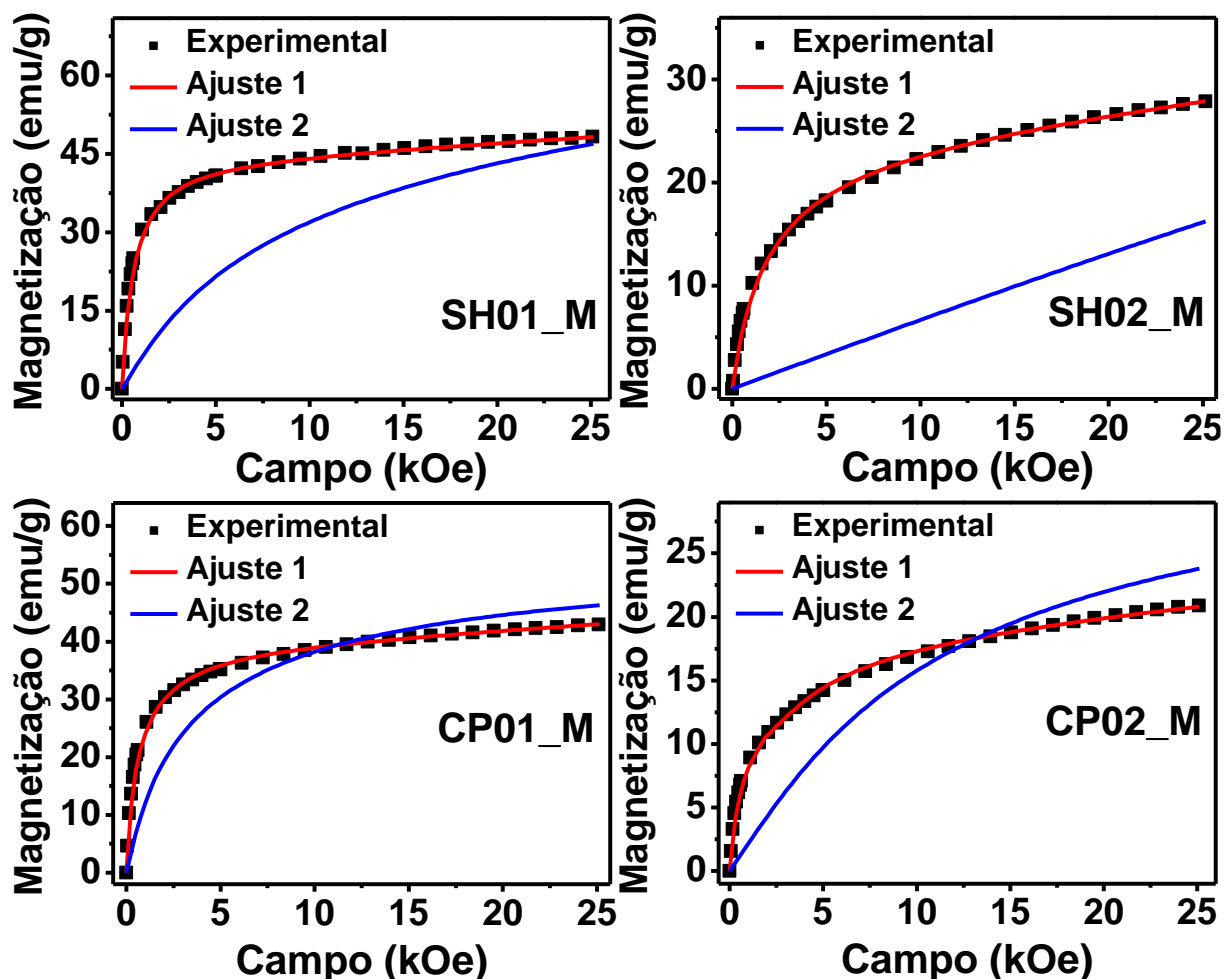


Figura 4.7: Ajustes das curvas de magnetização em função do campo aplicado realizadas em 300K obtidos usando a equação de Langevin e considerando que os tamanhos seguem uma distribuição log-normal.

Tabela 4.4: Estimativa dos tamanhos, desvio padrão e magnetização de saturação usando as curvas de magnetização em função do campo, para as amostras de magnetita.

		Diâmetro Magnético (nm)	Desvio Padrão	Magnetização de Saturação (emu/g)
SH01_M	<i>Ajuste 1</i>	9,5	1,5	44,1
	<i>Ajuste 2</i>	3,6	1,5	57,6
SH02_M	<i>Ajuste 1</i>	7,9	1,3	23,8
	<i>Ajuste 2</i>	3,1	0,8	36,6
CP01_M	<i>Ajuste 1</i>	9,1	1,9	39,3
	<i>Ajuste 2</i>	5,0	1,9	51,4
CP02_M	<i>Ajuste 1</i>	7,7	1,3	18,6
	<i>Ajuste 2</i>	4,9	1,3	35,0

Medidas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC com um campo aplicado de 100 Oe foram realizadas para as amostras SH01_M, SH02_M, CP01_M e CP02_M são exibidas na Figura 4.8. Esse tipo de medida é bastante utilizada para caracterizar efeitos de interações no sistema de partículas, determinar a distribuição de tamanhos, a dependência do tamanho com as propriedades magnéticas. As medidas revelam que as amostras possuem temperatura de irreversibilidade em torno da temperatura ambiente. Entretanto, as amostras preparadas com mais alta concentração de sacarose indicam uma queda nesta temperatura quando comparadas as outras amostras. Essa temperatura marca o ponto em que as curvas ZFC-FC se encontram, indicando que a partir dela todas as partículas estão em regime desbloqueado. Sua elevação sugere a existência de uma grande distribuição de tamanhos ou, pelo menos, a existência de fortes interações entre as partículas. Como as imagens de MET revelam que as distribuições de tamanhos são bastante reduzidas, logo podemos considerar que o aumento da temperatura de irreversibilidade nas amostras ocorre por conta do aumento das interações entre as partículas e, conseqüentemente, da formação de *clusters* magnéticos.

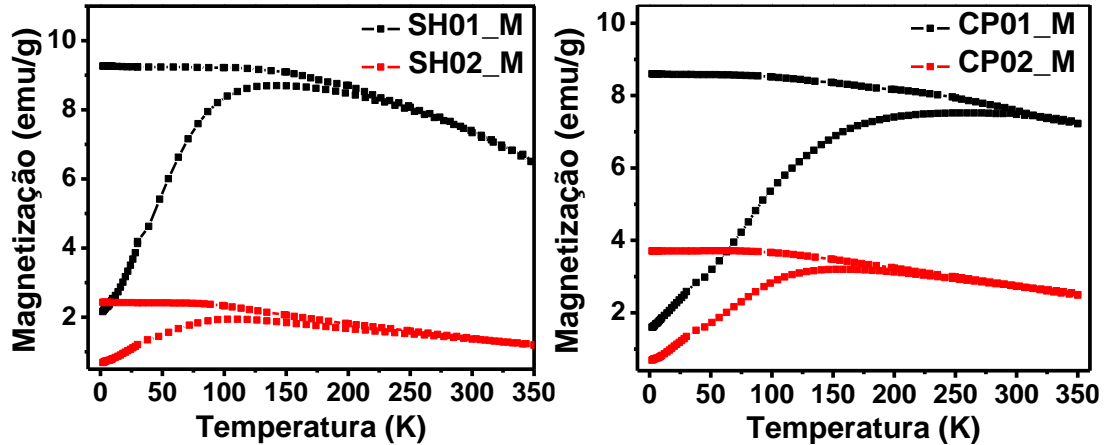


Figura 4.8: Medidas de magnetização no modo ZFC-FC com um campo magnético aplicado de 100 Oe.

A fim de obter resultados mais precisos acerca das temperaturas de bloqueio e assim, da distribuição de tamanhos usando as medidas em função da temperatura, as medidas de ZFC-FC foram tratadas com o uso da equação 2.15 para obtenção das distribuições das temperaturas de bloqueio considerando que as partículas possuem formato esférico e anisotropia uniaxial. A Figura 4.9 mostra essas distribuições e seus respectivos ajustes.

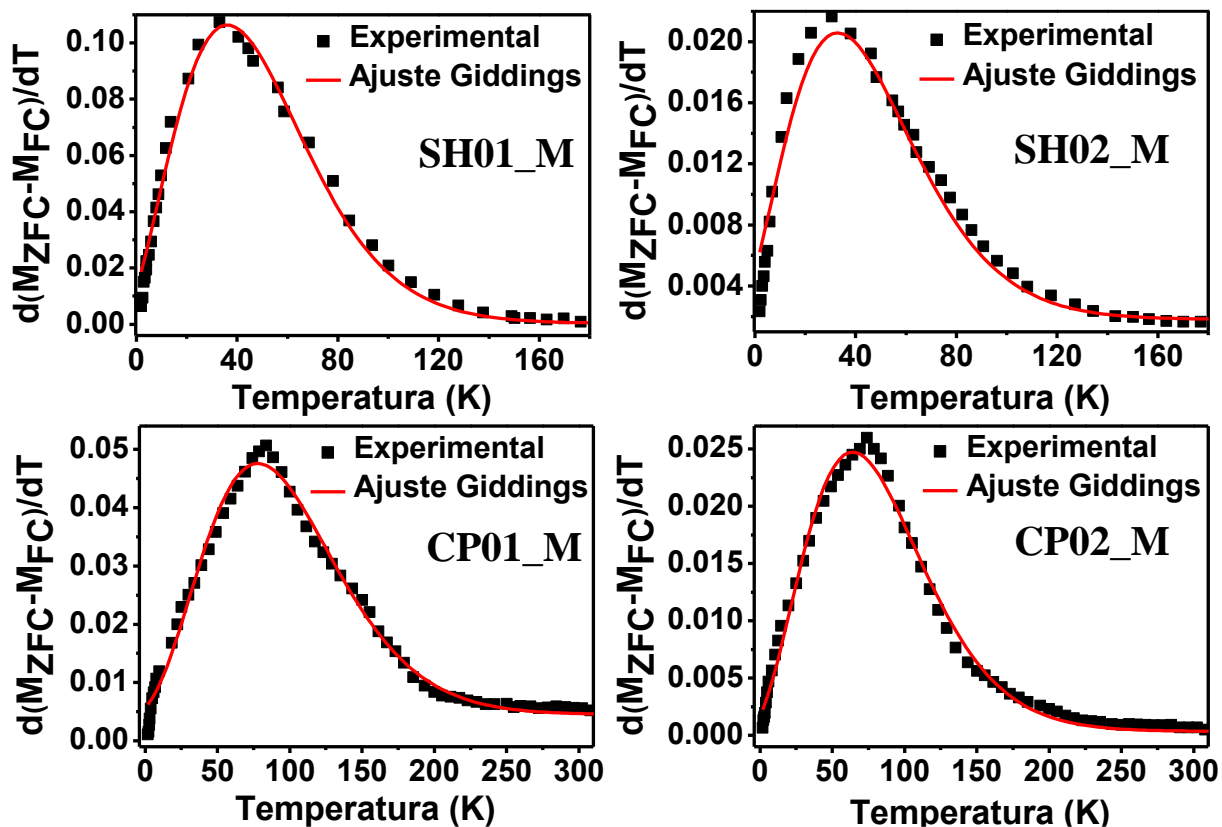


Figura 4.9: Distribuição das temperaturas de bloqueio para as amostras de magnetita preparadas por co-precipitação e síntese hidrotérmica.

As distribuições das temperaturas de bloqueio para as amostras obtidas por co-precipitação, apresentadas na Figura 4.9, exibem valores bem maiores quando comparada as amostras obtidas por síntese hidrotérmica. A princípio esse aumento poderia ser explicado pelo aumento do volume das partículas. Entretanto, as diferentes técnicas empregadas para a obtenção dos tamanhos médios mostram que as partículas obtidas por co-precipitação e síntese hidrotérmica possuem valores muito próximos. Kechrakos e Trohidou [94] verificaram, através de simulações, que as interações dipolares causam um deslocamento na temperatura de bloqueio. Além disso, Nunes e colaboradores [95] evidenciaram experimentalmente esses mesmos deslocamentos. Essa interação reforça a ação da temperatura em desalinhar os momentos magnéticos na direção do campo magnético aplicado, causando esse deslocamento [96]. As medidas de microscopia revelam partículas bastante aglomeradas, logo o deslocamento da temperatura pode ser causado por possíveis interações existentes.

A Tabela 4.5 mostra os valores medianos das temperaturas de bloqueio e suas constantes de anisotropia obtidas com os ajustes, apresentados na Figura 4.9, usando a equação 2.10,

respectivamente. Em particular, a constante de anisotropia foi calculada considerando os valores dos tamanhos médios provenientes dos ajustes de $MvsH$.

Tabela 4.5: Estimativa da constante de anisotropia e valores medianos da temperatura de bloqueio obtidos a partir dos ajustes da Figura 4.9.

	SH01_M	SH02_M	CP01_M	CP02_M
Temperatura de bloqueio mediana (K)	48,71(1)	45,88(1)	96,81(1)	82,24(1)
Constante de anisotropia (J/m^3)	$3,7 \times 10^4$	$6,02 \times 10^4$	$8,61 \times 10^4$	$11,8 \times 10^4$

A partir de informações previamente estabelecidas pelas técnicas apresentadas anteriormente, é possível converter a distribuição de temperaturas de bloqueio em distribuição de tamanhos. A Figura 4.10 mostra essa distribuição e confirma as informações obtidas anteriormente: há uma variação de tamanhos e distribuição de tamanhos a depender da concentração de precursor orgânico usado no processo de síntese de nanopartículas.

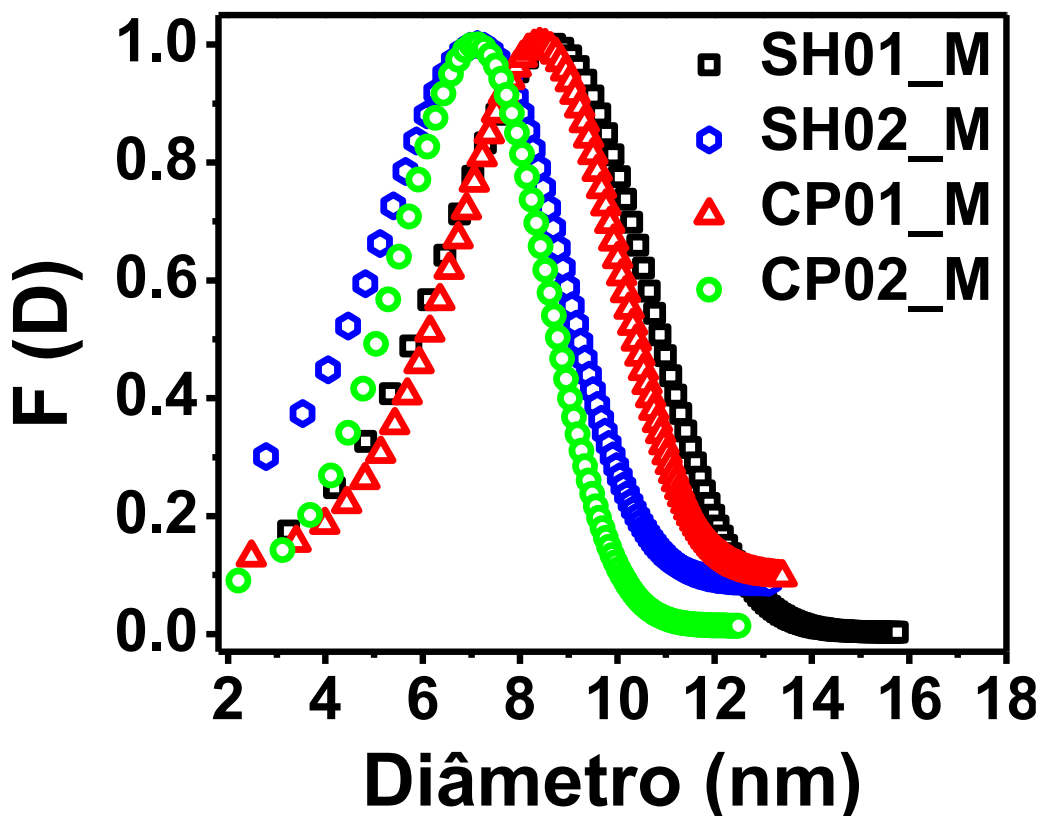


Figura 4.10: Distribuição de diâmetros obtidos a partir das curvas ZFC-FC.

4.2. AMOSTRAS DE α -Fe₂O₃

Para esse sistema foram preparadas duas amostras por síntese hidrotérmica e duas por co-precipitação variando a concentração de precursor orgânico (0,01 e 0,02 mol/l). Para a confirmação das fases desejadas foram feitas medidas de DRX para as quatro amostras, que são exibidos na Figura 4.11.

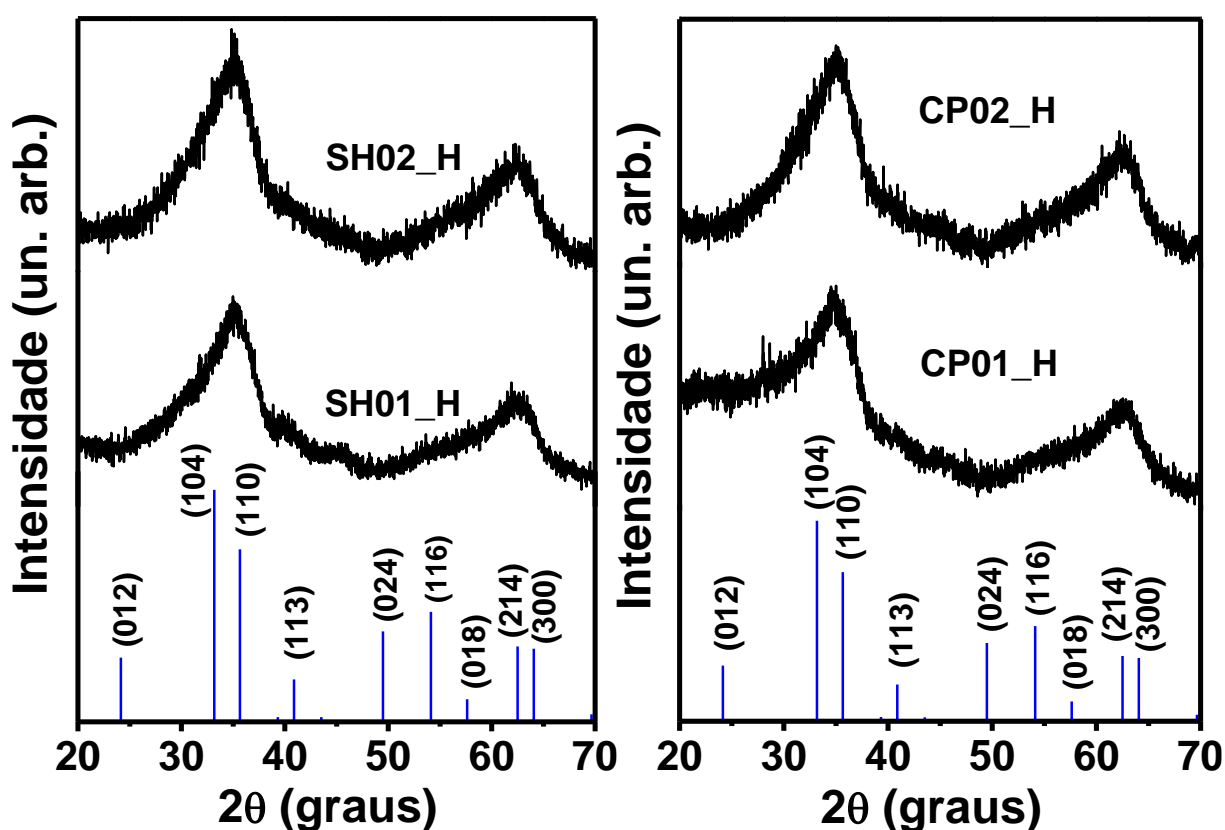


Figura 4.11: Padrões de difração de raios X observado e calculado para as amostras de hematita preparadas via co-precipitação e síntese hidrotérmica. As barras verticais mostram o padrão de DRX para a hematita encontrado na literatura (ICSD 82904) [92]

Comparando os resultados obtidos com o padrão existente na literatura (ICSD 82904) é possível observar possíveis dissensões entre os resultados. Essas divergências são atribuídas a presença grandes alargamentos dos picos de difração gerando sobreposições e, conseqüentemente, acarretando numa dificuldade na definição de suas posições angulares. Suas intensidades são reduzidas pela baixa cristalinidade das amostras, enquanto esses alargamentos

sugerem a obtenção de partículas da ordem de alguns nanômetros [97]. Esses fatores problematizam a identificação da fase cristalina formada. Para contornar esse problema, os mesmos precursores das amostras estudadas neste trabalho foram submetidos em temperaturas mais elevadas. Após as análises de DRX (não mostradas) nessas amostras foi verificada a evidência de que as amostras possuem fase única, com simetria romboédrica e grupo espacial $R\text{-}3c$ sugerindo assim que as amostras sintetizadas em mais baixas temperaturas também apresentem a mesma fase cristalina.

Além disso, segundo Machala e colaboradores [97] a ausência de uma rede cristalina periódica é indicada por uma linha plana no difratograma de raios X. Assim, as presenças de picos de difração com seus máximos em torno dos principais picos de óxidos presentes na literatura podem confirmar a obtenção de um material cristalino.

Ao observar os picos de difração referentes aos planos (104) e (110) das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ exibidos na Figura 4.11 nota-se que, diferente do que é mostrado no padrão da literatura (ICSD 82904), o pico mais intenso aparenta ser o pico referente ao plano (110). Essa inversão de intensidade pode estar relacionada ao crescimento preferencial na direção desse plano, que por sua vez pode ser ocasionada pela inserção de sacarose no sistema. Lima e colaboradores [23] também verificaram essa inversão como é mostrada na Figura 4.12.

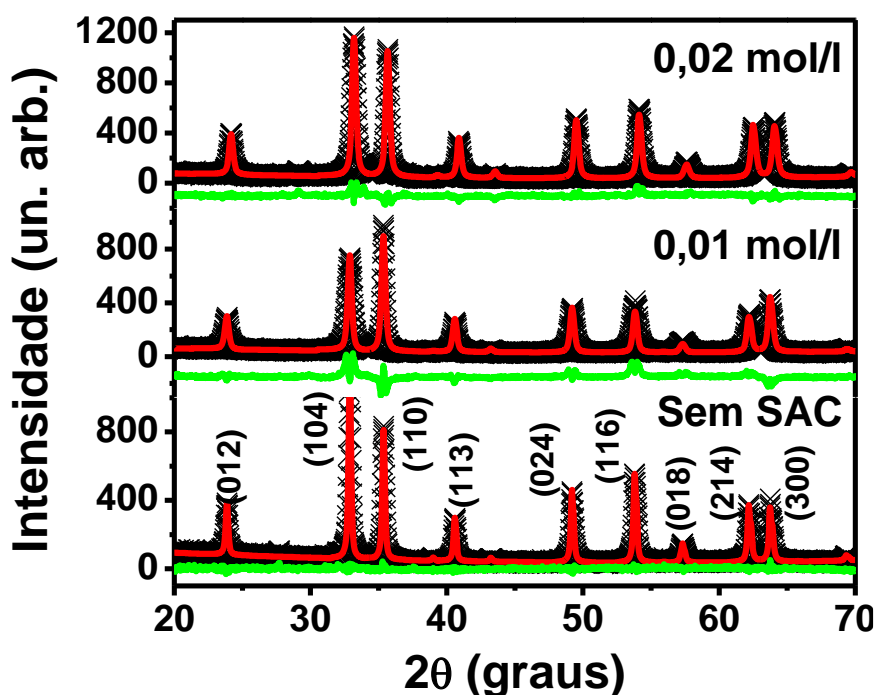


Figura 4.12: Medidas de DRX das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ feitas por co-precipitação e calcinadas a 400°C durante 3 horas [23].

A Figura 4.12 exibe os padrões de DRX da hematita com diferentes concentrações de sacarose que estão presentes no trabalho de Lima e colaboradores [23]. Ao fazermos uma análise mais minuciosa nos dois picos de difração mais intensos, é notável uma inversão de intensidades na amostra com 0,01 mol/l de sacarose quando comparada às demais. Essa inversão é atribuída a um crescimento preferencial na direção do plano cristalográfico (110) que pode estar relacionado a interação de grupos de carbonatos perpendiculares ao plano do cristal [23].

Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) referente as amostras do trabalho de Lima e colaboradores [23] são exibidas na Figura 4.13. Observa-se que as partículas sem adição de sacarose não possuem forma bem definida, diferentemente das demais. A amostra com 0,01 mol/l de sacarose, por exemplo, possui partículas que tende ao formato de bastonetes enquanto a amostra com 0,02 mol/l de sacarose tende a um formato mais facetado. A morfologia da amostra de 0,01 mol/l comprova o possível crescimento preferencial exibido nas medidas de DRX (Figura 4.12). Além disso, é evidente a importância da sacarose para o controle da morfologia das nanopartículas.

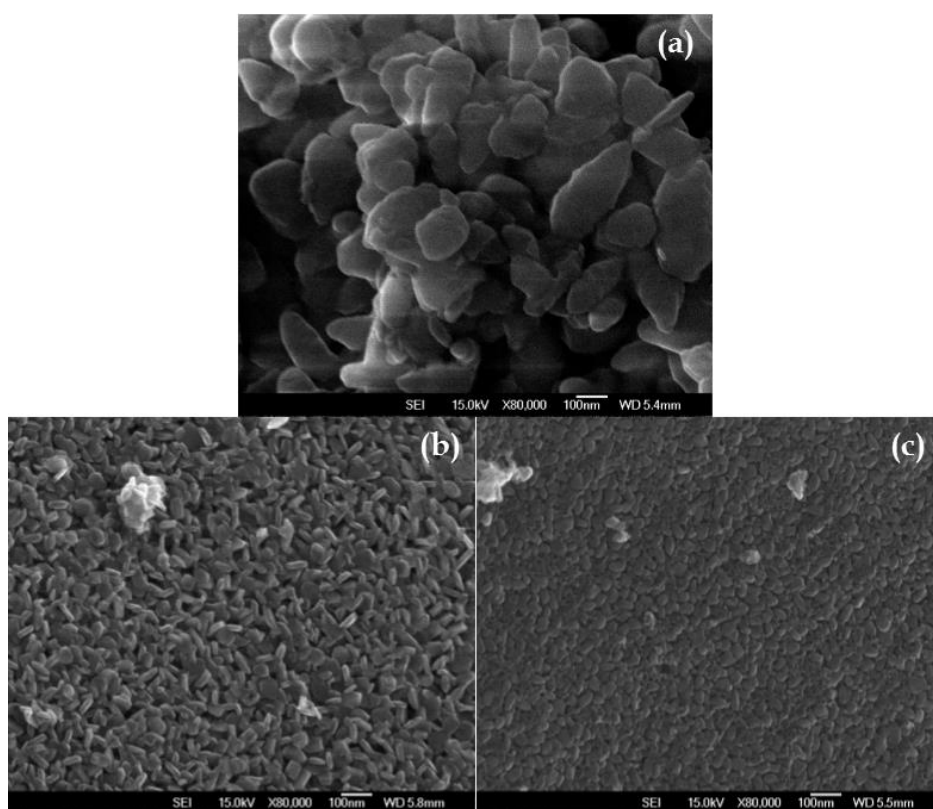


Figura 4.13: Imagens de MEV das amostras de α -Fe₂O₃ sem sacarose (a), com 0,01 mol/l (b) e 0,02 mol/l (c) calcinadas em 400°C durante 3 horas [23].

Do mesmo modo que as amostras da magnetita, medidas de TGA foram feitas para as amostras de hematita e são exibidas na Figura 4.14. Após a primeira análise (Medida 1), as quantidades residuais de cada amostra foram submetidas a novas análises de TGA (Medida 2). Esse último processo foi realizado para otimização dos valores de perda de massa.

Dados de perda de massa adquiridos a partir das medidas de TGA são apresentados na Tabela 4.6. As informações obtidas indicam perdas mais elevadas nas amostras com 20 mmol/l de concentração de sacarose até mais que 30% de perda. É observada uma perda significativa inicial em torno de 100°C devido a evaporação de água. O contínuo aumento de temperatura durante a medida provoca o processo de dessorção dos compostos orgânicos como a sacarose. Esse processo deixa esses compostos mais voláteis e, consequentemente, diminui a contribuição para a massa total da amostra, justificando a constante perda de massa com o aumento de temperatura [73]. Assim, é esperada uma maior perda para as amostras com maiores quantidades de sacarose.

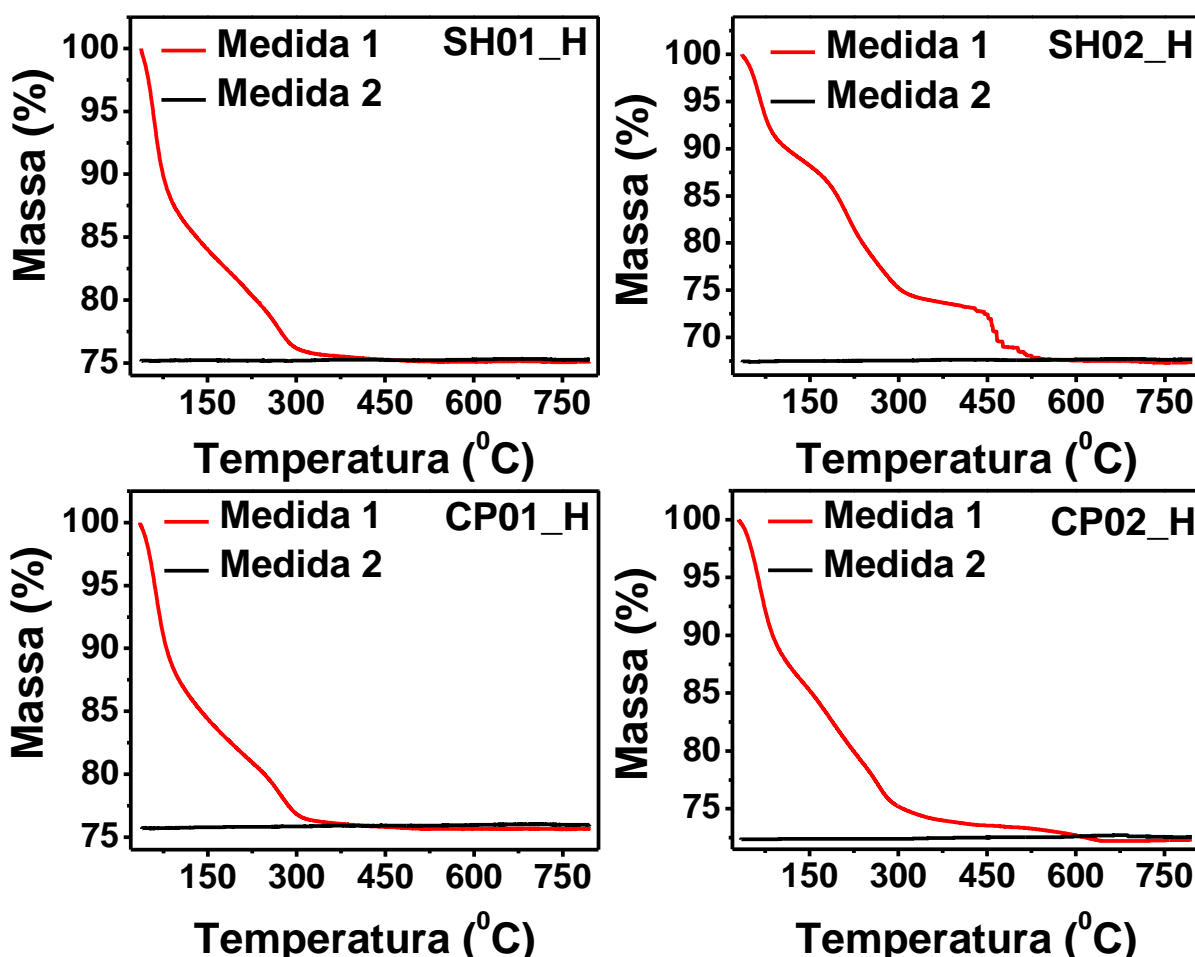


Figura 4.14: Medidas de TGA para as amostras de hematita.

Tabela 4.6: Valores das perdas de massa para todas as amostras de hematita.

	SH01_H	SH02_H	CP01_H	CP02_H
Perda de massa (%)	24,73	32,33	24,01	27,43

De forma similar as caracterizações magnéticas das amostras de Fe_3O_4 , as contribuições da sacarose para o valor total da massa da amostra foram subtraídas a partir de informações das análises termogravimétricas. Medidas magnéticas em função do campo magnético aplicado em 5 e 300K são exibidas na Figura 4.15.

Os resultados mostram que todas as medidas realizadas em 5K possuem maior magnetização que as feitas em temperatura ambiente. Esse fato pode ser explicado pela dependência da susceptibilidade magnética com a variação de temperatura. As ampliações em baixo campo nas medidas de M vs H das amostras de hematita em 5K mostram o surgimento de leves “estrangulamentos” na curva em valores próximos aos de campo nulo, característicos do ferromagnetismo fraco. Esse comportamento sugere possíveis efeitos de superfícies [51], e mostra-se mais evidente na amostra CP02_H. Apesar das informações da literatura sugerirem um comportamento antiferromagnético a baixas temperaturas [22,30], o surgimento do ferromagnetismo fraco pode estar relacionado a diminuição das dimensões das partículas e consequentemente o aumento da razão superfície/volume. Nesse tipo de partícula as propriedades magnéticas passam a ter grandes contribuições da superfície. Essa redução nas dimensões pode provocar defeitos e consequentes inclinações dos momentos magnéticos na superfície, resultando em uma magnetização líquida diferente de zero.

A energia térmica também é um fator decisivo para delimitar os estados bloqueados e desbloqueados de um sistema constituído de partículas finas. As medidas apresentadas (Figura 4.15) mostram que em temperaturas de 5K todas as amostras estão em regime bloqueado, pois a energia térmica não é suficiente para ultrapassar a energia de barreira proporcionada pela anisotropia e volume das partículas. Contudo, é observável que nas medidas efetuadas em temperatura ambiente (300K) os sistemas apresentam-se em regime desbloqueado (superparamagnético), sendo caracterizado pelas ausências de campo coercivo e magnetização remanente.

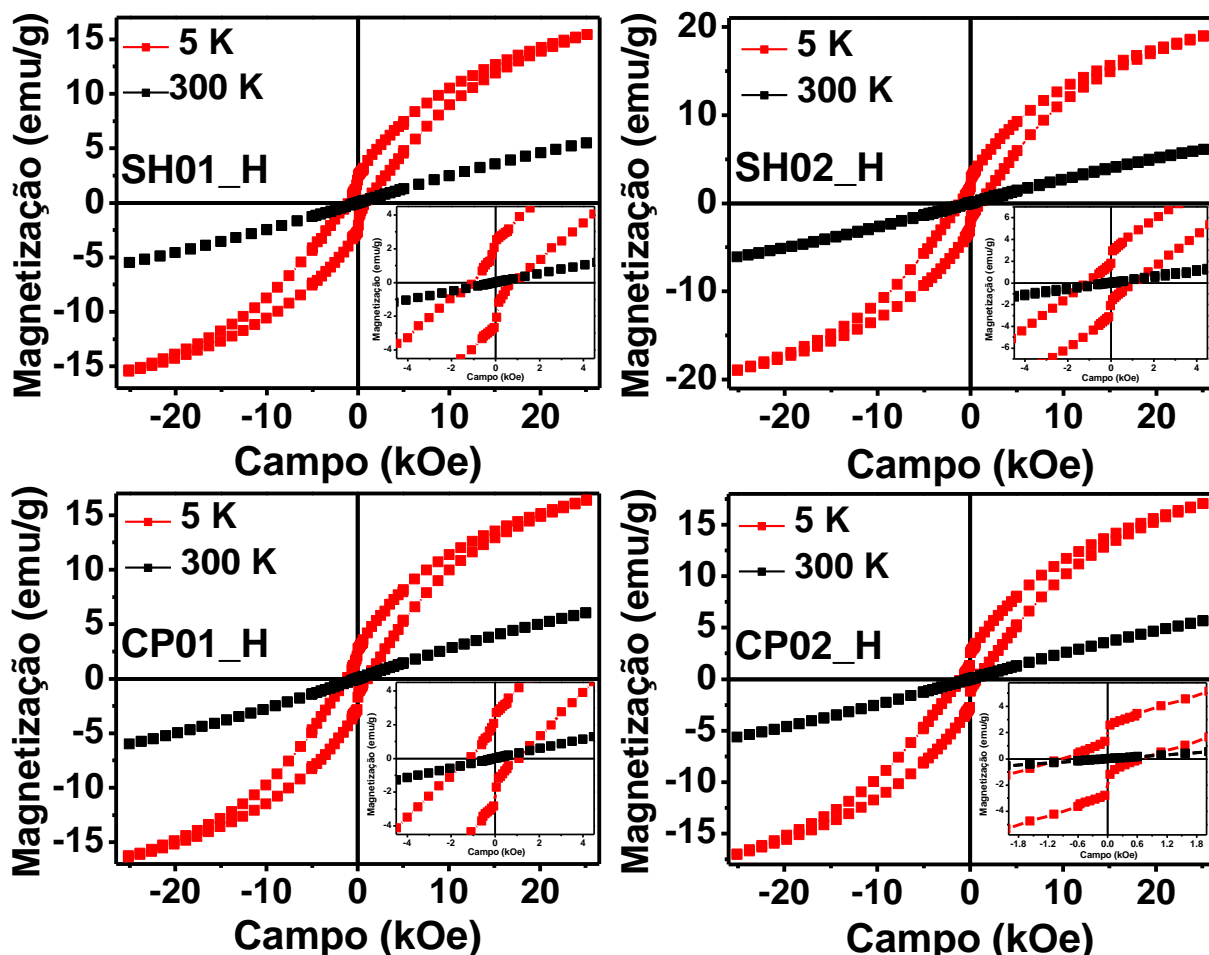


Figura 4.15: Medidas de magnetização em função do campo aplicado para as amostras de hematita obtidas em duas temperaturas diferentes (5K e 300K).

Empregando o método usado por Chantrell e colaboradores [24], foram feitos ajustes nas medidas de magnetização em função do campo aplicado realizadas em 300K, para todas amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figura 4.16). Os resultados contidos na Tabela 4.4 mostram que o aumento da concentração de sacarose foi seguido de leves diminuições no tamanho médio e desvio padrão do tamanho das nanopartículas, significando um maior controle no tamanho e distribuição de tamanhos das nanopartículas. Esse comportamento foi observado em todas amostras [23].

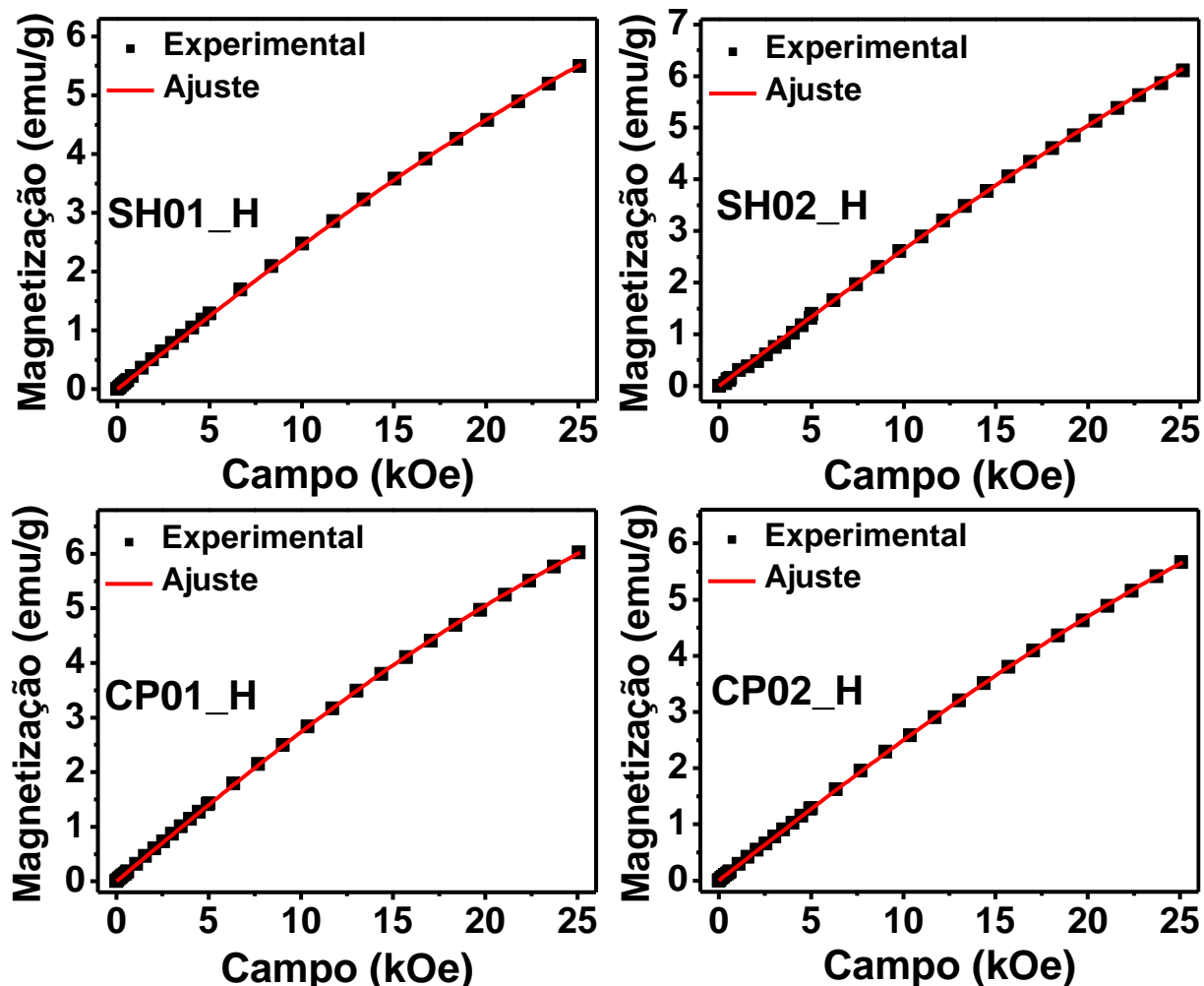


Figura 4.16: Ajustes das curvas de magnetização em função do campo aplicado realizadas em 300K obtidos usando a equação de Langevin e considerando que os tamanhos seguem uma distribuição log-normal.

Tabela 4.7: Estimativa dos tamanhos, desvio padrão e magnetização de saturação usando as curvas de magnetização em função do campo, para todas amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

		Diâmetro Magnético (nm)	Desvio Padrão	Magnetização de Saturação (emu/g)
SH01_H	<i>Ajuste 1</i>	4,6	0,25	9,68
SH02_H	<i>Ajuste 1</i>	4,4	0,09	10,62
CP01_H	<i>Ajuste 1</i>	4,8	0,09	10,12
CP02_H	<i>Ajuste 1</i>	4,6	0,09	9,99

A Figura 4.17 exibe medidas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC com um campo magnético aplicado de 100 Oe para as amostras obtidas por co-precipitação

e síntese hidrotérmica. As amostras de hematita possuem curvas características de amostras não interagentes, assim como obtido no trabalho de Lima e colaboradores [23].

A região ampliada (à direita) presente na região de baixas temperaturas das curvas FC das amostras de hematita mostram um pequeno acréscimo no valor de sua magnetização. Esse aumento é bastante característico em partículas finas que apresentam efeitos de superfície, onde as propriedades magnéticas passam a ter uma grande contribuição dos *spins* localizados na superfície [51].

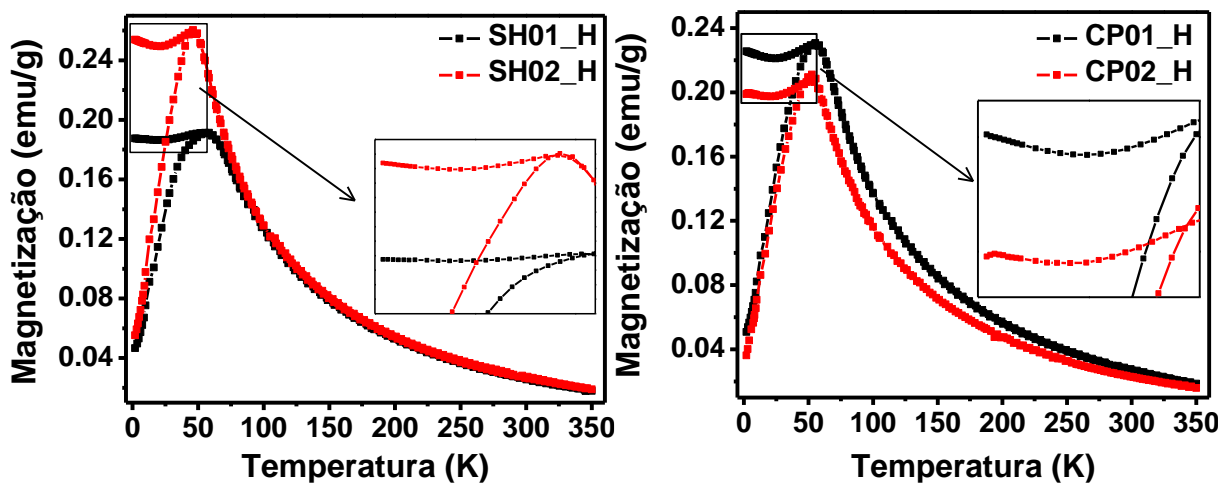


Figura 4.17: Medidas de magnetização no modo ZFC-FC com um campo magnético aplicado de 100 Oe.

Diferentemente do que foi obtido neste trabalho, a Figura 4.18 exibe uma curva de magnetização em função da temperatura presente no trabalho de Lima e colaboradores [23] com dois comportamentos distintos e característicos de partículas na forma nanoestruturada e na forma massiva. O primeiro é confirmado pela característica de temperaturas de bloqueio, enquanto o segundo é evidenciado pelo aumento súbito na magnetização em torno de 250K causado pela transição de Morin [28,33]. Desse modo, podemos sugerir que as amostras de α -Fe₂O₃ obtidas nesse trabalho, diferentemente do resultado apresentado na Figura 4.18, apresenta a formação de nanopartículas com uma distribuição de tamanhos bem controlada pois não apresenta a transição característica de partículas de α -Fe₂O₃ na forma massiva.

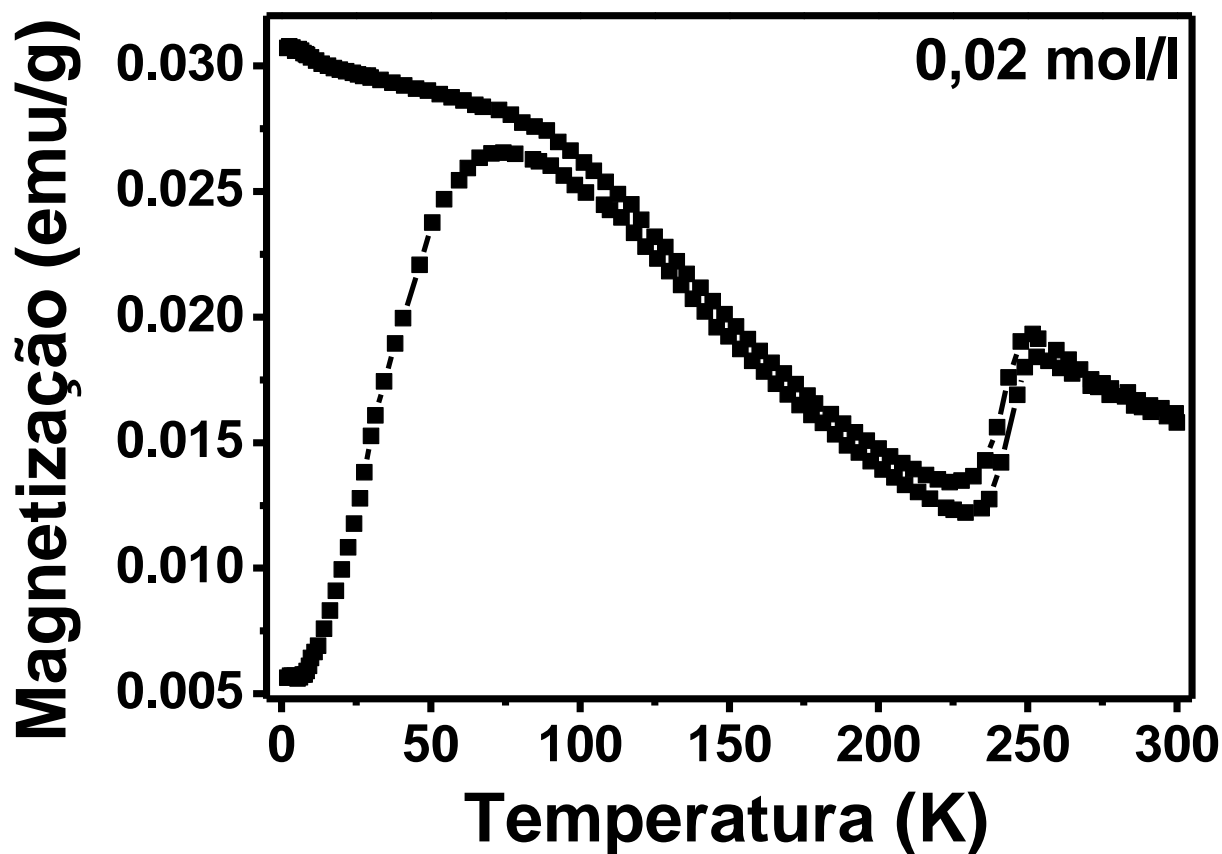


Figura 4.18: Medida de Magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC da amostra $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com um campo aplicado de 100Oe. Essa amostra foi obtida via co-precipitação sem adição de sacarose e calcinada a 400°C durante 3 horas [23].

Curvas de distribuição das temperaturas de bloqueio foram obtidas a partir das curvas ZFC-FC usando a equação 2.15 e são exibidas na Figura 4.19. Para obtenção dessas curvas, foram consideradas partículas com anisotropia uniaxial e formato perfeitamente esférico tornando possível o uso da teoria superparamagnética.

As curvas exibem pequenas supressões das temperaturas de bloqueio com o aumento da concentração de sacarose e está de acordo com os resultados obtidos no trabalho de Lima e colaboradores [23].

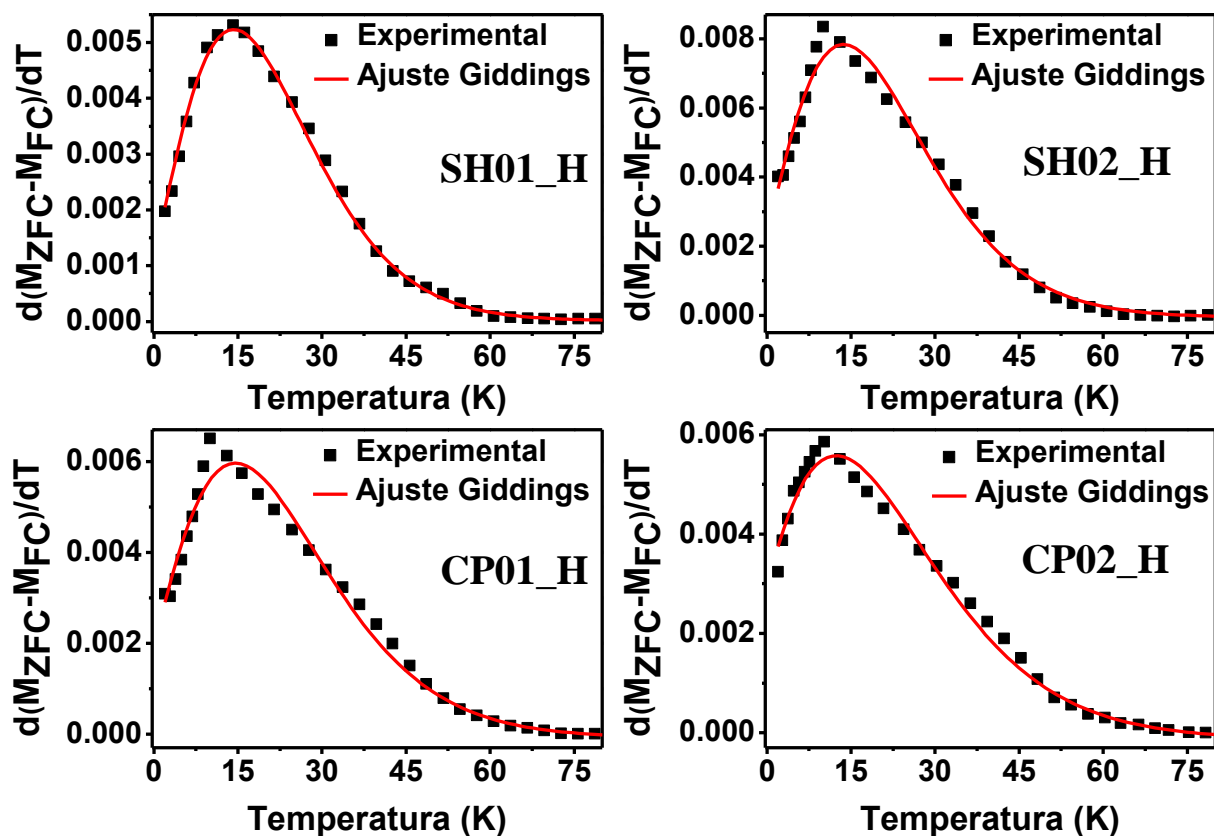


Figura 4.19: Distribuição das temperaturas de bloqueio para as amostras de hematita.

A partir de ajustes feitos nas curvas experimentais da Figura 4.19 foram extraídos valores das temperaturas de bloqueio medianas. Com o uso da equação 2.10 e volumes obtidos a partir dos ajustes das $MvsH$ foram calculadas as constantes de anisotropia correspondentes a cada amostra. Essas informações são fornecidas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Estimativa dos valores de temperatura de bloqueio mediana e constante de anisotropia obtidas a partir dos ajustes da Figura 4.19.

	SH01_H	SH02_H	CP01_H	CP02_H
Temperatura de bloqueio mediana (K)	20,74	20,52	22,57	22,06
Constante de anisotropia (J/m^3)	$13,8 \times 10^4$	$15,8 \times 10^4$	$13,9 \times 10^4$	$15,2 \times 10^4$

Usando a teoria superparamagnética é possível converter a distribuição de temperaturas de bloqueio em distribuição de diâmetros. A Figura 4.20 mostra o resultado dessa conversão.

Confirmando os resultados obtidos pelos ajustes das curvas de M vs H , de que todas as amostras possuem tamanhos muito semelhantes. Além disso, a amostra CP02_H apresenta, ligeiramente, uma maior quantidade de partículas menores, em comparação as demais amostras. Isso explica o comportamento ferromagnético fraco mais evidente nas curvas de magnetização em função do campo (Figura 4.15).

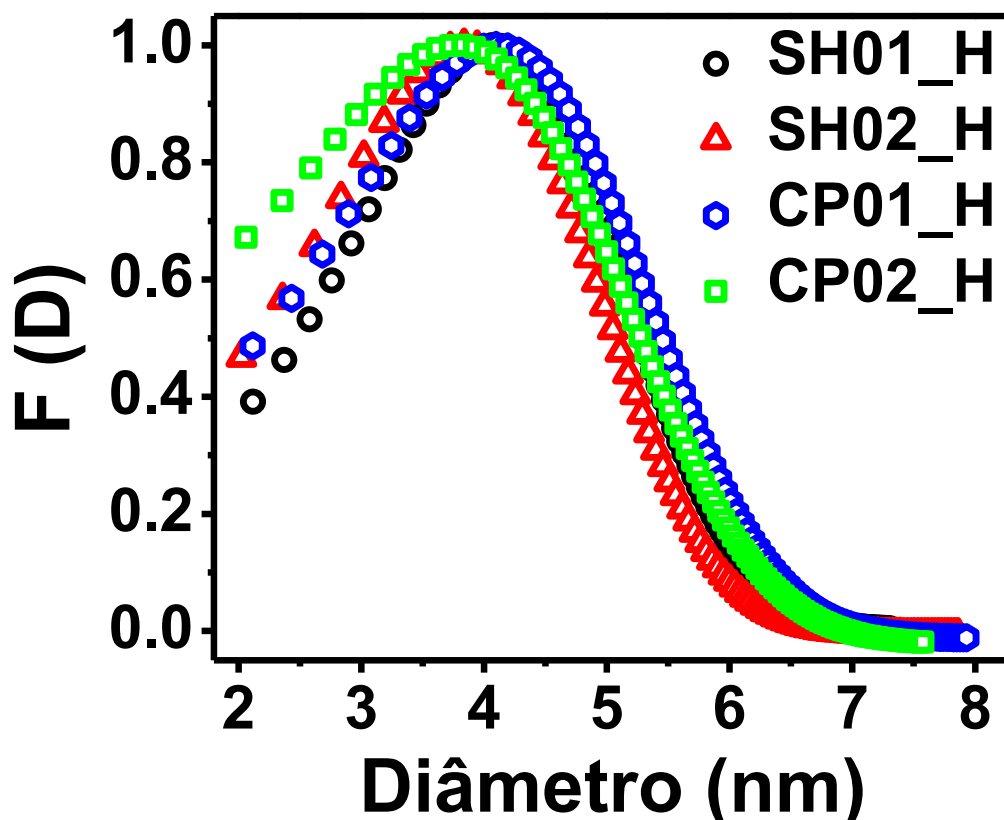


Figura 4.20: Distribuição de diâmetros obtidos a partir das curvas ZFC-FC para as amostras de hematita obtidas via co-precipitação e síntese hidrotérmica.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho os métodos de co-precipitação e síntese hidrotérmica mostraram-se eficientes para a obtenção de nanoestruturas de fases α -Fe₂O₃ e Fe₃O₄ com tamanhos em torno de 5 nm para o sistema da hematita e entre 3 e 10 nm para a magnetita. Além disso, os resultados mostram que o aumento da concentração de sacarose no sistema reduz as temperaturas medianas de bloqueio, melhora o controle dos tamanhos e das distribuições de tamanhos nos dois métodos de síntese. De modo geral, a síntese hidrotérmica usando uma concentração de 20 mmol de sacarose mostrou-se mais eficaz no controle das propriedades estruturais e magnéticas das partículas de α -Fe₂O₃ e Fe₃O₄.

Os tamanhos médios estimados por DRX usando a equação de Scherrer foram de aproximadamente 7, 5, 8 e 3 nm para as amostras SH01_M, SH02_M, CP01_M e CH02_M, respectivamente. Quando estimados usando a equação de Williamsom-Hall, os tamanhos apresentam-se iguais aos de Scherrer (considerando suas respectivas incertezas), sugerindo uma contribuição quase inexistente da microdeformação para a largura a meia altura dos picos de difração.

Imagens de MET revelam partículas de Fe₃O₄ com a morfologia tendendo a esférica, porém aglomeradas. Os tamanhos apresentam ter aproximadamente 3 e 5 nm para as amostras obtidas por síntese hidrotérmica e co-precipitação, respectivamente. Esses resultados mostraram-se ser menores que os estimados por DRX devido ao modo de como as nanopartículas coletadas e colocadas no porta-amostra do MET.

As curvas de $MvsH$ realizadas em 5 K para as amostras de hematita obtidas usando os dois métodos de síntese apresentam um estrangulamento, sugerindo uma contribuição muito forte da superfície, comum em partículas antiferromagnéticas muito finas. Além disso, foi observado, nas medidas realizadas em 300K, que todos os sistemas exibem um comportamento superparamagnético. Os ajustes das medidas de $MvsH$ revelam tamanhos muito próximos em torno de 5 nm para as amostras obtidas pelos dois métodos de síntese.

Os ajustes das medidas de $MvsH$ para as amostras SH01_M e SH02_M mostram valores de tamanhos de aproximadamente 9 e 8 nm, respectivamente. Esses resultados mostram-se

coerentes com os obtidos por outras técnicas. Por outro lado, os ajustes feitos para o mesmo sistema de amostras de Fe_3O_4 produzidas por co-precipitação mostraram tamanhos levemente diferentes dos estimados por DRX e MET. Nós temos sugerido que essas diferenças entre os valores podem estar associadas a formação de *clusters* magnéticos (junção de partículas) devido à grande intensidade de efeitos de interações dipolares, as quais são mais evidentes nessas amostras.

Medidas de magnetização no modo ZFC-FC mostram que tanto a temperatura de bloqueio quanto a temperatura de irreversibilidade do sistema de amostras de magnetita possuem valores bem mais elevados que os do sistema de hematita. Essa elevação pode não estar relacionada somente ao aumento do tamanho das nanopartículas, mas também a fortes interações dipolares presentes nas amostras. Ainda assim, é evidente que tanto para hematita quanto para magnetita, a síntese hidrotérmica mostrou-se mais eficaz na redução da temperatura de bloqueio.

Os resultados alcançados no trabalho levam a algumas perspectivas para sua complementação:

- Empregar métodos de dispersão nas amostras já existentes para obter nanopartículas de Fe_3O_4 não interagentes usando outros métodos de síntese ou rotas alternativas para aplicar o modelo de $MvsH$ e para comparar com os resultados já obtidos.
- Realizar medidas de $MvsH$ em diversas temperaturas para aplicação de um modelo de campo coercivo.
- Aplicar um modelo nas curvas das amostras de magnetita que seja possível considerar e quantificar as interações magnéticas presentes na amostra.
- Obter nanopartículas com diferentes concentrações de sacarose.
- Obter nanopartículas com outros agentes quelantes e/ou surfactantes;
- Aprimorar o método de decomposição térmica para o crescimento de nanopartículas não interagente.
- Fazer imagens de MET nas amostras de hematita para estimar tamanhos e também verificar possíveis crescimentos preferenciais.

REFERÊNCIAS

- [1] SLOWING, I. I. et al. Mesoporous Silica Nanoparticles for Drug Delivery and Biosensing Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 8, p. 1225–1236, 2007.
- [2] QIN, W. et al. Biocompatible Nanoparticles with Aggregation-Induced Emission Characteristics as Far-Red/Near-Infrared Fluorescent Bioprobes for In Vitro and In Vivo Imaging Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 4, p. 771–779, 2012.
- [3] ZHAO, M. Q. e CROOKS, R. M. Dendrimer-encapsulated Pt nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications to catalysis. **Advanced Materials**, v. 11, n. 3, p. 217+, 1999.
- [4] MAYER, A. B. R. e MARK, J. E. Immobilization of palladium nanoparticles on latex supports and their potential for catalytic applications. **Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 268, p. 52–58, 1999.
- [5] ZENG, H. e SUN, S. Syntheses, properties and potential applications of multicomponent magnetic nanoparticles. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 3, p. 391–400, 2008.
- [6] REISS, G. e HUTTEN, A. Magnetic nanoparticles - Applications beyond data storage. **Nature Materials**, v. 4, n. 10, p. 725–726, 2005.
- [7] OSAKA, T. et al. New Trends in Nanoparticles: Syntheses and Their Applications to Fuel Cells, Health Care, and Magnetic Storage. **Israel Journal of Chemistry**, v. 48, n. 3-4, p. 333–347, 2008.
- [8] JON, M. K. Y. J. P. S. Magnetic nanoparticles and their applications in image-guided drug delivery. **Drug Delivery and Translational Research**, v. 2, n. 1, 2012.
- [9] MCGILL, S. L. et al. Magnetically Responsive Nanoparticles for Drug Delivery Applications Using Low Magnetic Field Strengths. **IEEE Transactions on Nanobioscience**, v. 8, n. 1, p. 33–42, 2009.

- [10] FINOTELLI, P. V et al. Magnetic studies of iron(III) nanoparticles in alginate polymer for drug delivery applications. **Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems**, v. 24, n. 5, p. 625–629, 2004.
- [11] URRIES, I. et al. Magneto-plasmonic nanoparticles as theranostic platforms for magnetic resonance imaging, drug delivery and NIR hyperthermia applications. **Nanoscale**, v. 6, n. 15, p. 9230–9240, 2014.
- [12] YALLAPU, M. M. et al. PEG-Functionalized Magnetic Nanoparticles for Drug Delivery and Magnetic Resonance Imaging Applications. **Pharmaceutical Research**, v. 27, n. 11, p. 2283–2295, 2010.
- [13] SHAFRANOVSKY, E. A. et al. Structural and magnetic properties of bulk alloys and aerosol nanoparticles in the Fe_{100-x}Cr_x system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 416, n. 1-2, p. 51–57, 2006.
- [14] HASANY, S. F. et al. Iron Oxide Magnetic Nanoparticles: A Short Review. (Noorsal, K and Masrom, AK, Ed.)In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOTECHNOLOGY - RESEARCH AND COMMERCIALIZATION 2011 (ICONT 2011). **Anais...** 2 HUNTINGTON QUADRANGLE, STE 1NO1, MELVILLE, NY 11747-4501 USA: AMER INST PHYSICS, 2012.
- [15] BABES, L. et al. Synthesis of iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agents: A parametric study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 212, n. 2, p. 474–482, 1999.
- [16] BEDANTA, S. e KLEEMANN, W. Supermagnetism. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 42, n. 1, 2009.
- [17] CAN, M. M.; COSKUN, M. e FIRAT, T. A comparative study of nanosized iron oxide particles; magnetite (Fe₃O₄), maghemite (gamma-Fe₂O₃) and hematite (alpha-Fe₂O₃), using ferromagnetic resonance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 542, p. 241–247, 2012.
- [18] HU, L. et al. Microwave-assisted one-step hydrothermal synthesis of pure iron oxide nanoparticles: magnetite, maghemite and hematite. **Journal of Sol-Gel Science And Technology**, v. 60, n. 2, p. 198–205, 2011.

- [19] QIN, C. et al. Facile synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles using 1-methyl-2-pyrrolidone as a functional solvent. **Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 336, n. 1-3, p. 130–134, 2009.
- [20] STAROWICZ, M. et al. Electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles with controlled size. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 12, p. 7167–7176, 2011.
- [21] WU, W.; HE, Q. e JIANG, C. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, n. 11, p. 397–415, 2008.
- [22] TEJA, A. S. e KOH, P.-Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 55, n. 1-2, p. 22–45, 2009.
- [23] LIMA, R. J. S. et al. The role of chelating agents on the structural and magnetic properties of alpha-Fe₂O₃ nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 12, 2011.
- [24] CHANTRELL, R. W.; POPPLEWELL, J. e CHARLES, S. W. MEASUREMENTS OF PARTICLE-SIZE DISTRIBUTION PARAMETERS IN FERROFLUIDS. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 14, n. 5, p. 975–977, 1978.
- [25] CHEN, D.-X. et al. Size determination of superparamagnetic nanoparticles from magnetization curve. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 8, 2009.
- [26] CULLITY, B. D. e GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 2009. p. 543
- [27] VERWEY, E. J. W. Electronic Conduction of Magnetite (Fe₃O₄) and its Transition Point at Low Temperatures. **Nature**, v. 144, n. 3642, 1939.
- [28] MORIN, F. J. MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF ALPHA-Fe₂O₃ AND ALPHA-Fe₂O₃ WITH ADDED TITANIUM. **Physical Review**, v. 78, n. 6, p. 819–820, 1950.
- [29] SCHWERTMANN, U. e CORNELL, R. M. **Iron Oxides in the Laboratory Preparation and Characterization**. Second ed. Weinheim: [s.n.], 2000. p. 188

- [30] DUNLOP, D. J. e ÖZDEMİR, Ö. **Rock Magnetism Fundamentals and Frontiers**. Cambridge: Cambridge University Press, 2001. p. 596
- [31] Disponível em: <http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html>. Acesso em: 13 jan. 2015.
- [32] BUTLER, R. F. **Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes**. Boston: Blackwell Science, 1992. p. 336
- [33] FRITZSCH, E. et al. THE MORIN TRANSITION - A SENSITIVE CRITERION FOR TESTING THE QUALITY OF ALPHA- Fe_2O_3 . **Crystal Research and Technology**, v. 17, n. 11, p. 1443–1447, 1982.
- [34] HAIGH, G. OBSERVATIONS ON THE MAGNETIC TRANSITION IN HEMATITE AT -15-DEGREES-C. **Philosophical Magazine**, v. 2, n. 19, p. 877–890, 1957.
- [35] SÓLYOM, J. **Fundamentals of the Physics of Solids Structure and Dynamics**. Budapest: Springer, 2002. p. 695
- [36] SOUZA, K. C. De. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas e Nanocompósitos Magnéticos para Aplicações Biomédicas**. Universidade Federal de Minas Gerais - [S.l.]. 2011.
- [37] STOHR, J. e SIEGMANN, H. C. **Magnetism From Fundamentals to Nanoscale Dynamics**. Stanford: Springer, 2006. p. 822
- [38] MUXWORTHY, A. R. e MCCLELLAND, E. Review of the low-temperature magnetic properties of magnetite from a rock magnetic perspective. **Geophysical Journal International**, v. 140, n. 1, p. 101–114, 2000.
- [39] HAAYMAN, E. J. W. V. P. W. Electronic conductivity and transition point of magnetite (Fe_3O_4). **Physica**, v. 8, n. 9, 1941.
- [40] VERWEY, E. J. W. e HEILMANN, E. L. PHYSICAL PROPERTIES AND CATION ARRANGEMENT OF OXIDES WITH SPINEL STRUCTURES .1. CATION ARRANGEMENT IN SPINELS. **Journal of Chemical Physics**, v. 15, n. 4, p. 174–180, 1947.

- [41] VERWEY, E. J.; HAAYMAN, P. W. e ROMEIJN, F. C. PHYSICAL PROPERTIES AND CATION ARRANGEMENT OF OXIDES WITH SPINEL STRUCTURES .2. ELECTRONIC CONDUCTIVITY. **Journal of Chemical Physics**, v. 15, n. 4, p. 181–187, 1947.
- [42] CHAKRAVE.BK. VERWEY ORDERING ON MAGNETITE AS A COOPERATIVE JAHN-TELLER TRANSITION. **Solid State Communications**, v. 15, n. 8, p. 1271–1275, 1974.
- [43] KLOTZ, S. et al. Magnetism and the Verwey transition in Fe₃O₄ under pressure. **Physical Review B**, v. 77, n. 1, 2008.
- [44] TAKAI, S. et al. LOW-TEMPERATURE HEAT-CAPACITIES AND VERWEY TRANSITION OF MAGNETITE. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 26, n. 12, p. 1259–1266, 1994.
- [45] OTSUKA, N. e SATO, H. OBSERVATION OF THE VERWEY TRANSITION IN FE₃O₄ BY HIGH-RESOLUTION ELECTRON-MICROSCOPY. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 61, n. 2, p. 212–222, 1986.
- [46] GOYA, G. F. et al. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 5, p. 3520–3528, 2003.
- [47] SPALDIN, N. A. **Magnetic Materials Fundamentals and Applications**. 2nd. ed. New York: Cambridge University Press, 2011. p. 290
- [48] BUSCHOW, K. H. J. e BOER, F. R. De. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. 2003 editi ed. New York: Springer, 2003. p. 182
- [49] GUIMARÃES, A. P. **Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2009. p. 360
- [50] COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. New York: Cambridge University Press, 2010. p. 616

- [51] KNOBEL, M. et al. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: A review on ideal and real systems. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 6, p. 2836–2857, 2008.
- [52] ALVES, T. M. M. T. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro para aplicações biomédicas**. Universidade Estadual de Campinas - [S.l.]. 2007.
- [53] VARGAS, J. M. et al. Thermal stabilization of magnetic nanoparticles embedded in a ferromagnetic matrix. **Nanotechnology**, v. 18, n. 11, p. 115714, 2007.
- [54] AUGUSTO, C. e MEDEIROS, D. **Estatística aplicada à educação**. Brasília: Universidade de Brasília, 2009. p. 136
- [55] BRANDL, A. L. **Propriedades Magnéticas de Sistemas Nanocristalinos**. Universidade Estadual de Campinas - [S.l.]. 2004.
- [56] DESAI, R. et al. Structural and magnetic properties of size-controlled $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles and magnetic fluids. **Pramana-Journal of Physics**, v. 73, n. 4, p. 765–780, 2009.
- [57] MARGEAT, O. et al. Chemical control of structural and magnetic properties of cobalt nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 1, p. 107–111, 2005.
- [58] CHIANG, Y.-D. et al. Controlling Particle Size and Structural Properties of Mesoporous Silica Nanoparticles Using the Taguchi Method. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 27, p. 13158–13165, 2011.
- [59] TONG, W. et al. Kinetic Control of MnWO_4 Nanoparticles for Tailored Structural Properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 36, p. 15298–15305, 2010.
- [60] AHN, H. J. et al. Investigation of the structural and electrochemical properties of size-controlled SnO_2 nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 28, p. 9815–9820, 2004.
- [61] SUN, S. H. et al. Monodisperse MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 1, p. 273–279, 2004.

- [62] SUN, S. H. e ZENG, H. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 28, p. 8204–8205, 2002.
- [63] JEONG, J. R. et al. Magnetic properties of superparamagnetic gamma-Fe₂O₃ nanoparticles prepared by coprecipitation technique. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, v. 286, n. SI, p. 5–9, 2005.
- [64] JEONG, J. R. et al. Magnetic properties of gamma-Fe₂O₃ nanoparticles made by coprecipitation method. **Physica Status Solidi B-Basic Research**, v. 241, n. 7, p. 1593–1596, 2004.
- [65] MENDOZA-BELLO, S. et al. Size-controlled synthesis of Fe₂O₃ and Fe₃O₄ nanoparticles onto zeolite by means of a modified activated-coprecipitation method: effect of the HCl concentration during the activation. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 11, 2012.
- [66] MENG, H. et al. Orthogonal optimization design for preparation of Fe₃O₄ nanoparticles via chemical coprecipitation. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 679–685, 2013.
- [67] SORESCU, M. et al. Hydrothermal synthesis and structural characterization of (1-x)alpha-Fe₂O₃-xSnO(2) nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 5, p. 1021–1029, 2004.
- [68] DIAMANDESCU, L. et al. Hydrothermal synthesis and structural characterisation of xTiO(2)-(1-x)alpha-Fe₂O₃ mixed oxide nanoparticles. **Applied Catalysis A-General**, v. 325, n. 2, p. 270–275, 2007.
- [69] HUA, J. e GENGSHEG, J. Hydrothermal synthesis and characterization of monodisperse alpha-Fe₂O₃ nanoparticles. **Materials Letters**, v. 63, n. 30, p. 2725–2727, 2009.
- [70] ZHANG, Z. J. et al. Hydrothermal synthesis and self-assembly of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles with the magnetic and electrochemical properties. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 24, p. 5453–5457, 2008.
- [71] NI, S. et al. Hydrothermal synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and its application in lithium ion battery. **Materials Letters**, v. 63, n. 30, p. 2701–2703, 2009.

- [72] WANG, J. et al. One-step hydrothermal process to prepare highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles with improved magnetic properties. **Materials Research Bulletin**, v. 38, n. 7, p. 1113–1118, 2003.
- [73] SUN, X. et al. Size-Controlled Synthesis of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles Coated with Glucose and Gluconic Acid from a Single Fe(III) Precursor by a Sucrose Bifunctional Hydrothermal Method. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 36, p. 16002–16008, 2009.
- [74] YU, X. e CHEN, K. A facile surfactant-free fabrication of single-crystalline truncated Fe₃O₄ cubes. **Materials Science And Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials**, v. 176, n. 9, p. 750–755, 2011.
- [75] SREEJA, V. e JOY, P. A. Microwave-hydrothermal synthesis of gamma-Fe₂O₃ nanoparticles and their magnetic properties. **Materials Research Bulletin**, v. 42, n. 8, p. 1570–1576, 2007.
- [76] GIRI, S. et al. Magnetic properties of alpha-Fe₂O₃ nanoparticle synthesized by a new hydrothermal method. **Journal of Magnetism And Magnetic Materials**, v. 285, n. 1-2, p. 296–302, 2005.
- [77] ZHENG, Y. H. et al. Synthesis and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 3, p. 525–529, 2006.
- [78] BLEICHER, L. et al. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, n. 4, p. 1189, 2000.
- [79] CULLITY, B. D. **Elements of X-RAY Diffraction**. second ed. Canadá: ADDISON-WESLEY, 1978.
- [80] **Física das Radiações.**
- [81] CULLITY, B. D. e STOCK, S. R. **ELEMENTS OF RAY X-RAY DIFFRACTION**. 3rd. ed. [S.l.]: ADDISON-WESLEY, 2001. p. 664
- [82] **VON LAUE, OS BRAGG E A DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.**

- [83] BLEICHER, L. e SASAKI, J. M. **INTRODUÇÃO À DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM CRISTAIS**. . [S.l.: s.n.], 2000.
- [84] BRAGG, W. L. The Diffraction of X-Rays by Crystals. **Nobel Lecture**, p. 370–382, 1922.
- [85] MOURA, K. O. **EFEITO DO DOPANTE NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{Ni}_{1-x}\text{A}_x\text{O}$ (A= Fe e Cr)**. Universidade Federal de Sergipe - [S.l.]. 2012.
- [86] RIETVELD, H. M. A PROFILE REFINEMENT METHOD FOR NUCLEAR AND MAGNETIC STRUCTURES. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–&, 1969.
- [87] DENARI, G. B. e ÉDER TADEU GOMES CAVALHEIRO. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. . São Carlos: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-04042013-151955/pt-br.php>>, 2012.
- [88] SEGOVIA, D. B. e DUTRA, W. E. **Análise Térmica – Termogravimetria (Tga), Análise Térmica Diferencial (Dta), Calorimetria Exploratória Diferencial (Dsc)**. . São Mateus: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.conteudojuridico.com.br/pdf/cj030456.pdf>>, 2009.
- [89] HELMUT KOHL, L. R. (auth. . **Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation**. [S.l.]: Springer New York, 2008.
- [90] SAMPAIO, L. C. et al. Técnicas de Magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 406, 2000.
- [91] FONER, S. The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 8, 2A, p. 4740–4745, 1996.
- [92] Disponível em: <<http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>>. Acesso em: 31 dez. 2014.
- [93] KNOBEL, M. et al. Interaction effects in magnetic granular systems. **Physica B: Condensed Matter**, v. 354, n. 1-4, p. 80–87, 2004.
- [94] KECHRAKOS, D. e TROHIDOU, K. N. Magnetic properties of dipolar interacting single-domain particles. **Phys. Rev. B**, v. 58, n. 18, p. 12169–12177, 1998.

- [95] NUNES, W. C. et al. Temperature dependence of the coercive field in single-domain particle systems. **Phys. Rev. B**, v. 70, n. 1, p. 14419, 2004.
- [96] VARGAS, J. M. et al. Effect of dipolar interaction observed in iron-based nanoparticles. **Phys. Rev. B**, v. 72, n. 18, p. 184428, 2005.
- [97] MACHALA LIBOR; ZBORIL, R. G. A. Amorphous Iron(III) OxideA Review. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 16, 2007.
- [98] **Fundamentos teóricos da técnica de análise espectrométrica por fluorescência de raios-x**. Disponível em: <http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/18799/18799_6.PDF>. Acesso em: 15 jan. 2015.
- [99] HADDAD, P. S. et al. Structural and morphological investigation of magnetic nanoparticles based on iron oxides for biomedical applications. **Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems**, v. 28, n. 4, SI, p. 489–494, 2008.
- [100] TAKAHASHI K; MOGI, I. A. S. W. K. Precise measurements of diamagnetic susceptibility of benzophenone and paraffin by using a magnetic levitation technique. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 156, 2009.

APÊNDICE A

A interação dos raios X com a matéria pode acontecer de três formas: transmissão, espalhamento e absorção. Em particular, nessa última podem ocorrer o efeito fotoelétrico, efeito Auger e fluorescência [98]. O entendimento e uso desses fenômenos são de grande valia para o estudo de materiais por meio de diferentes técnicas. A difração de raios X e seu processo de produção para identificação e quantificação de materiais cristalinos foi abordado na Difração de Raios X. Entretanto, o uso dessa técnica pode ocasionar alguns inconvenientes em medidas realizadas fora das condições ideais. A emissão de raios X característicos de átomos presentes na amostra (processo conhecido como fluorescência de raios X) podem dissimular os picos de difração em equipamentos que não possuam um dispositivo (monocromador) para selecionar os fótons de raios X provenientes das interferências construtivas que seguem a Lei de Bragg.

Durante a medida de difração, a interação de raios X com a amostra pode produzir ionização dos átomos. Para tanto, é necessário que a energia do fóton de raios X emitido pelo ânodo seja igual ou maior que a energia de ligação do elétron ejetado (equação A.1) em sua determinada camada.

$$E = \frac{me^4(Z-b)^2}{8\varepsilon_0^2h^2n^2} \quad (\text{A.1})$$

onde E é a energia de ligação eletrônica, m é a massa de repouso do elétron, e é a carga do elétron, Z é o número atômico do elemento químico, b é a constante de Moseley, ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo, h é a constante de Planck e n é o número quântico principal do nível eletrônico.

Ao remover o elétron de uma camada mais interna sua vacância deverá ser ocupada por um elétron de uma camada mais externa. Esse deslocamento do elétron produz um fóton de raios X com uma energia característica dependente das energias de ligação das camadas de origem e destino. A equação A.2 define a energia do fóton emitido.

$$E_X = E_{ni} - E_{nf} \quad (\text{A.2})$$

onde E_X é a energia do raio X característico emitido, E_{ni} é a energia do elétron no nível inicial e E_{nf} é a energia do elétron no nível final.

Durante a medida de raios X em um equipamento ausente de monocromador, o detector não consegue distinguir entre os raios X provenientes do processo de difração e os fótons de raios X originários da fluorescência. Assim, todos os fótons são “contados” e acabam contribuindo na formação do padrão de DRX.

A Figura A.1 exibe medidas de difração de raios X nas mesmas amostras apresentadas no trabalho. Porém essas medidas foram realizadas no difratômetro Panalytical EMPYREAN configurado com geometria Bragg Brentano localizado no Laboratório de Preparação de Materiais e Magnetismo na Universidade Federal de Sergipe, campus Prof. Alberto Carvalho, com a ausência de um monocromador.

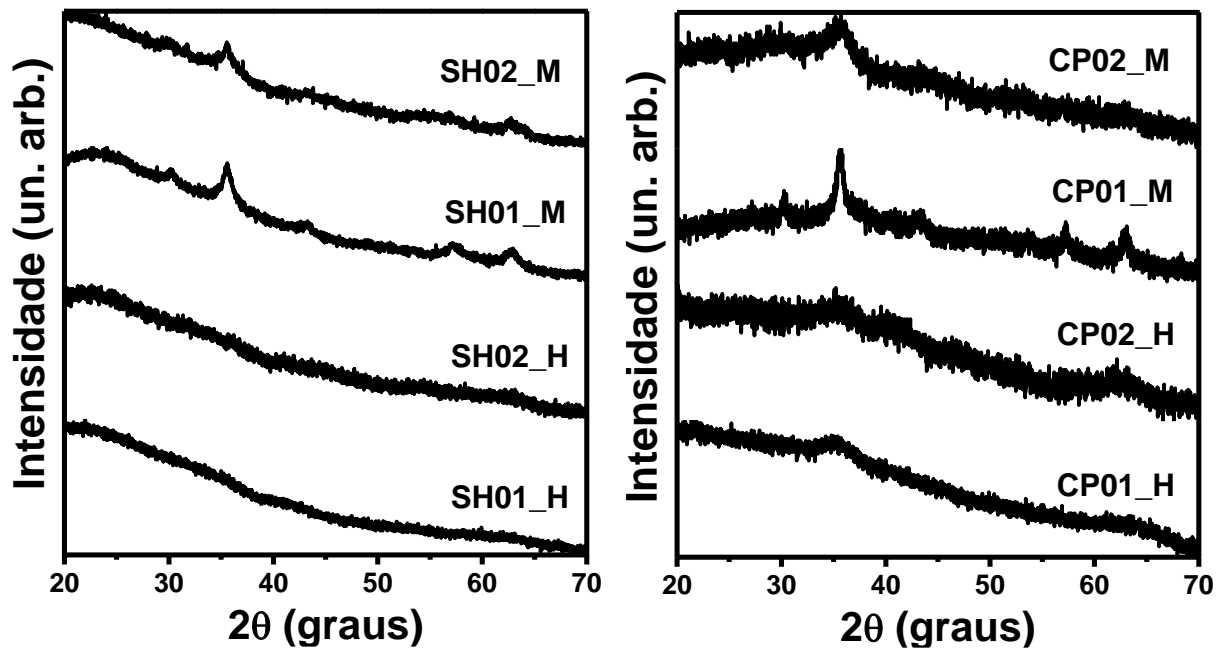


Figura A.1: Medidas de DRX feitas em um equipamento que não possui um monocromador.

Em comparação com as medidas de DRX expostas no capítulo 4, é observada uma ampla elevação no background e uma grande indefinição dos picos de difração. A princípio esse resultado indicaria baixa ou nenhuma cristalinidade das amostras, contudo essa informação mostra-se imprecisa ao compararmos com as medidas apresentadas no trabalho e considerarmos contribuições da fluorescência no processo de detecção dos fótons de raios X.

O ânodo de cobre usado nas medidas produz raios X com energia característica de 8,05 e 8,91 keV para as transições K_{α} e K_{β} , respectivamente. O elétron da camada mais interna do átomo de Ferro possui energia de ligação igual a 7,114 keV. Portanto a radiação emitida pelo átomo de cobre é suficiente para ionizar os átomos de ferro da amostra fazendo-o emitir raios X característicos. O detector do equipamento, não consegue diferenciar e selecionar as diferentes faixas energéticas dos fótons de raios X. Assim, o padrão de DRX é composto por fótons de raios X que não está relacionado com a Lei de Bragg.

APÊNDICE B

As nanopartículas de magnetita apresentadas nesse trabalho possuem um grande efeito de interação dipolar. Na literatura é possível encontrar trabalhos que relatam supressões da temperatura de bloqueio e efeitos de interação com a dispersão em matriz de parafina [2]. Na tentativa de minimizar essa interação e comparar com os resultados obtidos, a amostra SH02_M foi dispersa em duas concentrações diferentes de parafina (50 e 100 mg).

Medidas de magnetização em função da temperatura foram feitas nessas amostras e suas curvas são apresentadas na Figura B.1. Analisando os resultados qualitativamente é notável que independentemente da concentração de parafina aplicada na dispersão, as temperaturas de bloqueio e irreversibilidade não sofreram alteração. Portanto, o método aplicado não foi eficiente para dispersar essas nanopartículas.

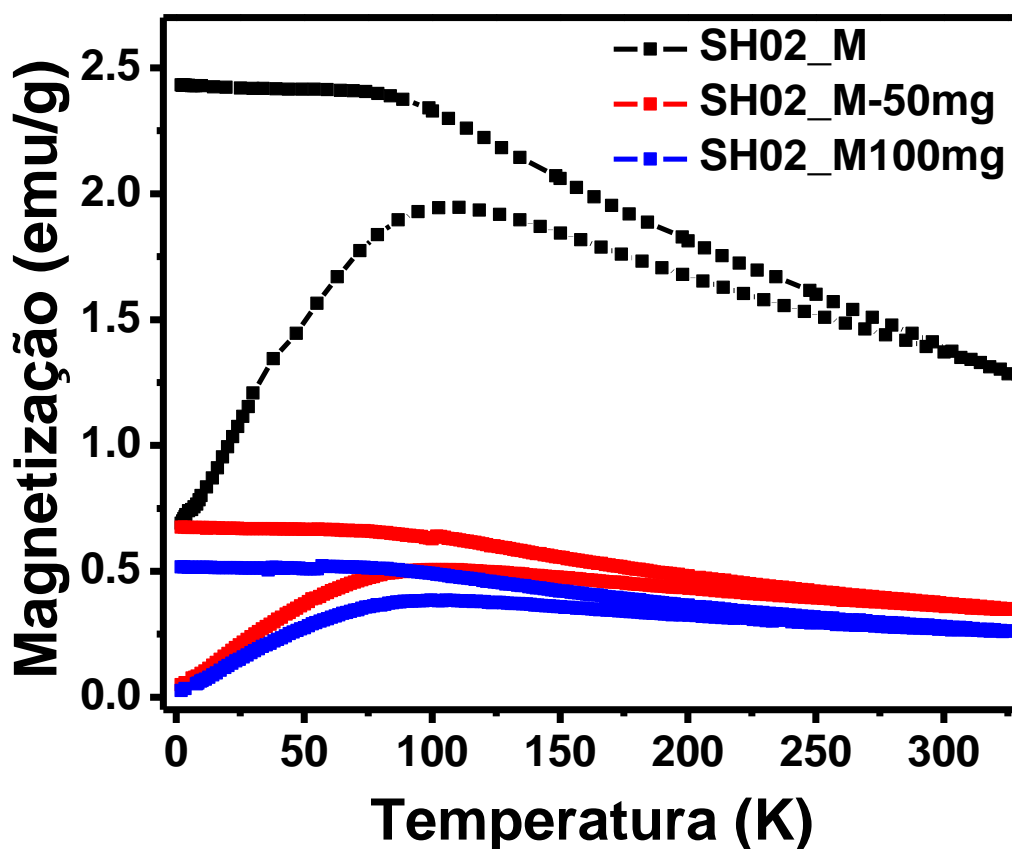


Figura B.1: Curva ZFC-FC para amostra SH02_M dispersa em diferentes concentrações de parafina.

APÊNDICE C

A síntese coloidal possui grande versatilidade para produção de nanopartículas e o seu uso para produção de partículas de óxido de ferro na forma nanoestruturada tem sido bastante empregado pelo fato de produzir tamanhos e distribuição de tamanhos bem controlados [3,4,5,6] e além disso, ser facilmente reproduzível em larga escala, gerando maiores possibilidades para futuras aplicações em massa [3]. O método consiste em decompor termicamente o acetilacetonato de Ferro III ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) em difenil éter com adição de ácido oleico e oleamina. Durante o procedimento a temperatura é elevada e estabilizada a 120°C por aproximadamente 30 minutos. Após isso, há uma nova elevação de temperatura até 130°C e é inserido o ácido oleico e a oleamina. Dando prosseguimento ao processo a temperatura é elevada gradualmente a 240°C para sua estabilização durante 1 hora. Em seguida o sistema é resfriado até a temperatura ambiente e então é iniciado o processo final. Nesse processo a solução é submetida a centrifugação em alta rotação durante três vezes para retirar os solventes, e em seguida a amostra é dispersa novamente num solvente hidrofóbico [7]. A Figura C.1 expõe todo o aparato experimental usado no processo da síntese.

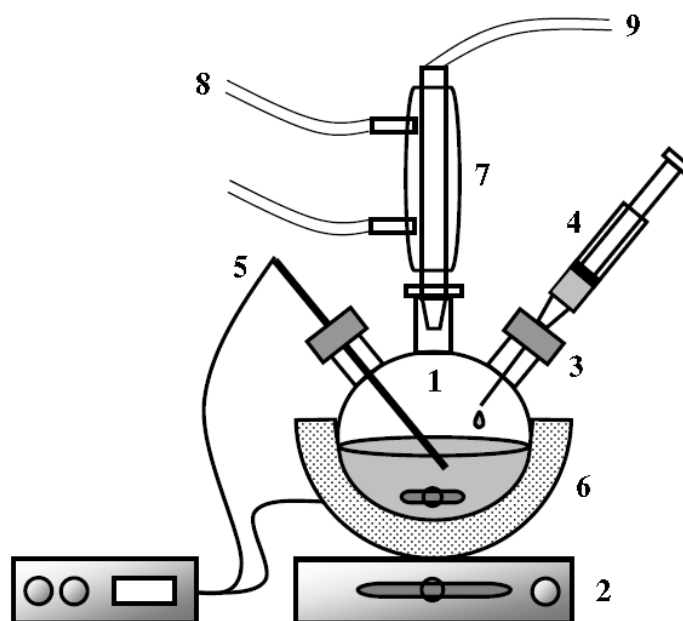


Figura C.1: Representação do aparato experimental usado na síntese coloidal: (1) balão de reação, (2) agitador magnético, (3) rolhas para vedação, (4) seringa para adição dos reagentes, (5) termômetro, (6) manta aquecedora, (7) condensador, (8) fluxo de água para resfriamento do condensador, (9) entrada de argônio [4].

Na tentativa de produzir nanopartículas de Fe_3O_4 não interagentes e com tamanhos controlados, esse método foi empregado para produção dessas nanopartículas. A Figura C.2 mostra o padrão de DRX para essa amostra indicando a formação do Fe_3O_4 com fase única, simetria cúbica e grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$.

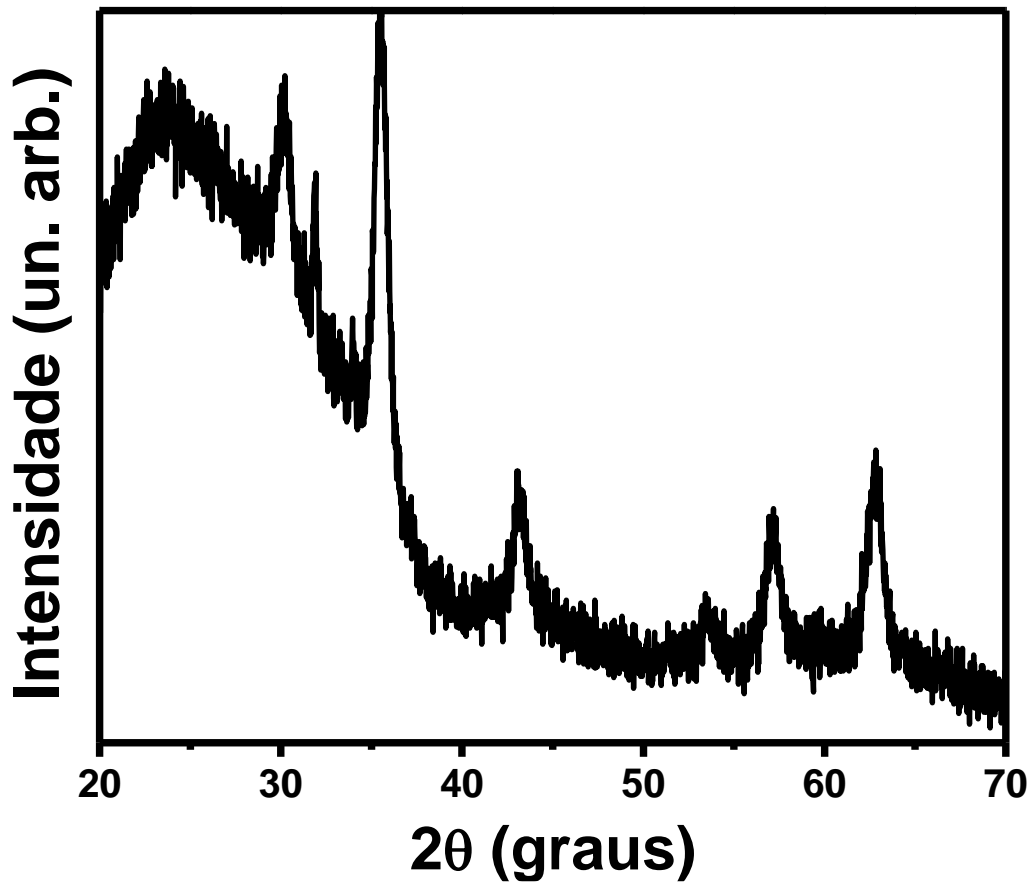


Figura C.2: Padrão de DRX para amostra de magnetita obtida via síntese coloidal.

De forma similar ao mostrado no Apêndice B, essa amostra foi submetida ao processo de dispersão em 100 mg de parafina. Medidas de $M_{vs}H$ e ZFC-FC foram realizadas nas duas amostras e são exibidas na Figura C.3.

As curvas de ZFC-FC obtidas mostram que nenhuma das duas amostras apresentou uma significativa redução das temperaturas de bloqueio e irreversibilidade quando comparadas com as amostras preparadas por co-precipitação e síntese hidrotérmica. Esse comportamento indica que os métodos utilizados não foram eficientes para controlar a aglomeração das nanopartículas de Fe_3O_4 .

As curvas de $MvsH$ mostram que para a amostra dispersa em parafina há uma redução no valor da magnetização com o aumento da intensidade do campo magnético aplicado. Isso ocorre por que a parafina é um material diamagnético e o aumento da intensidade do campo magnético atuante sobre esse material proporciona um alinhamento de seus momentos magnéticos no sentido oposto ao campo [8].

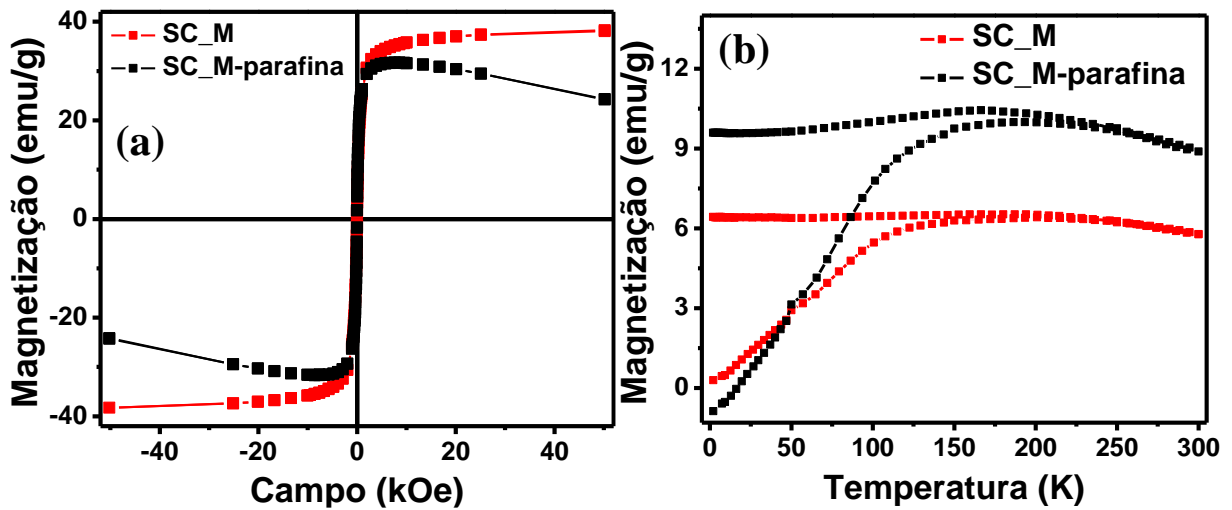


Figura C.3: Curvas de caracterização magnética para do tipo $MvsH$ (a) e ZFC-FC (b) para as amostras Fe_3O_4 obtidas por síntese coloidal.